

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Shinji TAI, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMER COMPOSITION AND MULTILAYERED CONTAINER
USING THE SAME

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

J1050 U.S. PRO
09/942665
08/31/01


SIR:

- Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §120**.
- Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119(e)**.
- Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119**, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2000-266179	September 1, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- are submitted herewith
- will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- (B) Application Serial No.(s)
 - are submitted herewith
 - will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1050 U.S. PTO
09/942665
08/31/01


別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 9月 1日

出願番号

Application Number:

特願2000-266179

出願人

Applicant(s):

株式会社クラレ

2001年 8月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2001-3072512

【書類名】 特許願

【整理番号】 K00516AP00

【提出日】 平成12年 9月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 29/04

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

【氏名】 田井 伸二

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

【氏名】 下 浩幸

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

【氏名】 中谷 正和

【特許出願人】

【識別番号】 000001085

【氏名又は名称】 株式会社クラレ

【代表者】 和久井 康明

【電話番号】 03-3277-3182

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008198

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エチレン-ビニルアルコール共重合体組成物およびそれを用いた多層容器

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン-ビニルアルコール共重合体(A) 70~99.9重量%および(A)以外の熱可塑性樹脂(B) 0.1~30重量%からなる樹脂組成物であって、前記エチレン-ビニルアルコール共重合体(A)が下記式(1)および(2)を満足することを特徴とし、かつ樹脂組成物の酸素吸収速度が0.01ml/m²·day以上である樹脂組成物。

$$25 \leq E T a \leq 55 \quad (1)$$

$$90 \leq S D a < 99 \quad (2)$$

但し、

E T a ; エチレン-ビニルアルコール共重合体のエチレン含有量(モル%)

S D a ; エチレン-ビニルアルコール共重合体のケン化度(%)

【請求項2】 エチレン-ビニルアルコール共重合体(A) 70~99.9重量%および(A)以外の熱可塑性樹脂(B) 0.1~30重量%からなる樹脂組成物であって、前記エチレン-ビニルアルコール共重合体(A)が、少なくとも2種類以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体(a1, a2)の配合物かなり、その配合重量比(a2/a1)が5/95~95/5であり、下記式(3)~(6)を満足することを特徴とし、かつ酸素吸収速度が0.01ml/m²·day以上である樹脂組成物。

$$25 \leq E T a 1 \leq 55 \quad (3)$$

$$90 \leq S D a 1 < 99 \quad (4)$$

$$25 \leq E T a 2 \leq 50 \quad (5)$$

$$99 \leq S D a 2 \quad (6)$$

但し、

E T a 1 ; エチレン-ビニルアルコール共重合体(a1)のエチレン含有量(モル%)

S D a 1 ; エチレン-ビニルアルコール共重合体(a1)のケン化度(%)

E T a 2 ; エチレン-ビニルアルコール共重合体 (a 2) のエチレン含有量 (モル%)

S D a 2 ; エチレン-ビニルアルコール共重合体 (a 2) のケン化度 (%)

【請求項3】 熱可塑性樹脂 (B) が、炭素-炭素二重結合を 0.0001 eq/g 以上含有する請求項1または2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】 遷移金属塩 (C) を金属元素換算で 1~5000 ppm 含有する請求項1~3のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項5】 エチレン-ビニルアルコール共重合体 (A)、前記 (A) 以外の熱可塑性樹脂 (B) および遷移金属塩 (C) からなる樹脂組成物であって、前記熱可塑性樹脂 (B) が炭素-炭素二重結合を有する熱可塑性樹脂であり、かつ前記エチレン-ビニルアルコール共重合体 (A) が下記式 (1) および (2) を満足する樹脂組成物。

$$25 \leq E T a \leq 55 \quad (1)$$

$$90 \leq S D a < 99 \quad (2)$$

但し、

E T a ; エチレン-ビニルアルコール共重合体のエチレン含有量 (モル%)

S D a ; エチレン-ビニルアルコール共重合体のケン化度 (%)

【請求項6】 エチレン-ビニルアルコール共重合体 (A) と熱可塑性樹脂 (B) との屈折率の差が 0.01 以下である請求項1~5のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項7】 熱可塑性樹脂 (B) からなる粒子がエチレン-ビニルアルコール共重合体 (A) のマトリックス中に分散している請求項1~6のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項8】 請求項1~7のいずれかに記載の樹脂組成物からなる層を含む多層構造体。

【請求項9】 請求項1~7のいずれかに記載の樹脂組成物からなる層および熱可塑性ポリエステル層からなる多層容器。

【請求項10】 請求項1~7のいずれかに記載の樹脂組成物からなる層および熱可塑性ポリエステル層からなり、熱可塑性ポリエステル層が樹脂組成物層

の両面に直接接触するように配置されてなる多層容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸素あるいは炭酸ガスなどに対する良好なガスバリア性、防湿性、保香性、フレーバーバリア性を有し、さらに酸素吸収能力を有する樹脂組成物に関する。また、本発明は、前記樹脂組成物を用いた外観、特に透明性の良好な、飲料、食品、化粧品などの包装容器に用いられる耐衝撃剥離性を大幅に改善した多層容器に関する。

【0002】

【従来の技術】

延伸ブロー成形法による熱可塑性ポリエステル（以下、PESと略記することがある）容器は、透明性、力学的特性、フレーバーバリヤー性などの種々の性質に優れ、しかも成形品にした際に残留モノマーや有害添加物の溶出の心配が少なく、衛生性および安全性に優れていることから、幅広い分野で使用されている。しかし、ガスバリアー性に関しては必ずしも十分でないために飲料、食品などの保存は比較的短期間に限られていた。

【0003】

この欠点を改善するため、熱可塑性ポリエステルにガスバリアー性が良好なエチレン-ビニルアルコール共重合体（以下、EVOHと略記することがある）を組み合わせ、多層構造にする方法が種々提案されている。延伸ブローするに先立ちますパリソンを形成するが、かかるパリソンを製造する手法としては共射出成形法、共押出し成形法、多段射出成形法等が採用される。これらの中で共射出成形法は装置が簡単であり、トリムなどのスクラップの発生も少なく、さらにEVOH層がPES層などで完全に覆われる構造とできることより、EVOH層とPES層などの間に接着性樹脂（以下、Adと略記することがある）層がなくても大気圧による密着効果により外見上良好な多層容器になるなどの特長がある。

【0004】

しかしながら、上記した熱可塑性ポリエステルとの組み合せ、特にAd層が存

在しない共射出成形容器においては、容器に飲料、食品などを充填し落下させるなどの衝撃を与えると、P E S層とE V O H層との間に剥離（デラミネーション；以下デラミと略することがある）が生じやすく、外観上大きな問題点であった。

【0005】

上記の耐衝撃剥離性（以下耐デラミ性と呼ぶ場合がある）を改善する技術として、特開平11-348196号公報には、熱可塑性ポリエステル層（a層）およびエチレン-ビニルアルコール共重合体層（b層）からなり、a層がb層の両面に直接接触するように配置されてなり、エチレン-ビニルアルコール共重合体が、2種類のエチレン-ビニルアルコール共重合体（b1、b2）の配合物からなり、その配合重量比（b1/b2）が10/90~90/10であり、D S Cでの結晶融解ピークが单一ピークであり、かつ下記式（7）～（12）を満足する、耐衝撃剥離性に優れた共射出延伸ブロー成形容器が記載されている。

$$25 \leq ET_{b1} \leq 48 \quad (7)$$

$$99 \leq SD_{b1} \quad (8)$$

$$25 \leq ET_{b2} \leq 48 \quad (9)$$

$$90 \leq SD_{b2} \leq 99 \quad (10)$$

$$|ET_{b2} - ET_{b1}| \leq 8 \quad (11)$$

$$1 \leq (SD_{b2} - SD_{b1}) \leq 8 \quad (12)$$

但し、

ET_{b1}；エチレン-ビニルアルコール共重合体（b1）のエチレン含有量（モル%）

ET_{b2}；エチレン-ビニルアルコール共重合体（b2）のエチレン含有量（モル%）

SD_{b1}；エチレン-ビニルアルコール共重合体（b1）のケン化度（%）

SD_{b2}；エチレン-ビニルアルコール共重合体（b2）のケン化度（%）

【0006】

しかしながら、前記公報に記載のE V O H樹脂組成物は酸素吸収性を有しておらず、そのガスバリア性は、さらに改善の余地があった。

【0007】

一方、EVOHは、溶融成形が可能で、酸素あるいは炭酸ガスバリア性に優れた材料として、包装用のフィルム、シート、ボトル、容器等に広く用いられている。耐湿性、機械的特性等に優れた熱可塑性樹脂、なかでも上記したポリエチル系樹脂の層と積層した多層プラスチック包装容器は、主としてボトルの形で酸素バリア性に優れた容器として食品、化粧品、医化学薬品、トイレタリー等の種々の分野で使用されている。

【0008】

かかるEVOHを用いた包装容器は、酸素、炭酸ガスなどのバリア性に優れるものの、缶詰等の用途に使用される金属素材や、瓶詰め等の用途に使用されるガラスのように、酸素等の気体に対する透過性はゼロに限りなく近いというものではなく、未だ無視し得ない量の気体を透過するものである。特に食品用途における包装材料においては、長期間保存した場合の内容物の酸化による品質の低下が懸念されるため、酸素バリア性の改良が強く望まれている。また、酸化されやすい内容物を包装する場合、内容物包装時や充填時に内容物とともに包装容器内に混入する酸素を掃除することにより、内容物の劣化を防ぐことも望まれている。そのため、最近、酸素吸収機能をEVOHに付与することが要望されている。

【0009】

このような要望に対し、これまでEVOHへの酸素吸収機能付与の観点から、
 ①EVOHに遷移金属等の酸化触媒を加えることにより、EVOHの酸素酸化を促進し、透過しようとする酸素とEVOHとを反応させることにより、EVOHの酸素バリア性を向上させる試み（特開平4-211444号参照）；②ポリオレフィンと酸化触媒からなる樹脂組成物をEVOH中に分散させることにより、透過しようとする酸素とEVOH中のポリオレフィンとを反応させ、樹脂組成物の酸素バリア性を向上させる試み（特開平05-156095号）；③EVOH、ポリオレフィンおよび酸化触媒を配合し、透過しようとする酸素とポリオレフィンおよびEVOHとを反応させ、樹脂組成物の酸素バリア性を向上させる試み（特開平05-170980号）；が行われている。しかしながら、上記した①の処方は酸素バリア性の向上効果が十分でなく、また②および③の処方は、E V

O Hにポリオレフィンを加えることにより著しく透明性が損なわれるという問題を有している。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、酸素に対し感受性が高く劣化し易い製品、特に食品、飲料、医薬品、化粧品などを包装する場合において、優れたガスバリア性、防湿性、保香性、およびフレーバーバリア性を有する樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、上記ガスバリア性、防湿性などの優れた性質に加え、酸素を掃去あるいは吸収する効果に優れた組成物を提供することである。本発明のさらに他の目的は、上記組成物を用いて、上記ガスバリア性、酸素吸収性などに優れた成形品を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、上記組成物からなる層を含む、高い耐衝撃剥離性を有する多層容器を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明の第1の樹脂組成物は、エチレン-ビニルアルコール共重合体(A) 70~99.9重量%および(A)以外の熱可塑性樹脂(B) 0.1~30重量%からなる樹脂組成物であって、前記エチレン-ビニルアルコール共重合体(A)が下記式(1)および(2)を満足することを特徴とし、かつ樹脂組成物の酸素吸収速度が $0.01 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day}$ 以上である樹脂組成物である。

$$25 \leq E T a \leq 55 \quad (1)$$

$$90 \leq S D a < 99 \quad (2)$$

但し、

E T a ; エチレン-ビニルアルコール共重合体のエチレン含有量(モル%)

S D a ; エチレン-ビニルアルコール共重合体のケン化度(%)

【0012】

また、本発明の第2の樹脂組成物は、エチレン-ビニルアルコール共重合体(A) 70~99.9重量%および(A)以外の熱可塑性樹脂(B) 0.1~30重量%からなる樹脂組成物であって、前記エチレン-ビニルアルコール共重合体(A)が、少なくとも2種類以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体(a1

、 a 2) の配合物からなり、その配合重量比 (a 2/a 1) が 5/95~95/5 であり、下記式 (3) ~ (6) を満足することを特徴とし、かつ酸素吸収速度が 0.01 ml/m²·day 以上である樹脂組成物である。

$$25 \leq E T a 1 \leq 55 \quad (3)$$

$$90 \leq S D a 1 < 99 \quad (4)$$

$$25 \leq E T a 2 \leq 50 \quad (5)$$

$$99 \leq S D a 2 \quad (6)$$

但し、

E T a 1 ; エチレン-ビニルアルコール共重合体 (a 1) のエチレン含有量 (モル%)

S D a 1 ; エチレン-ビニルアルコール共重合体 (a 1) のケン化度 (%)

E T a 2 ; エチレン-ビニルアルコール共重合体 (a 2) のエチレン含有量 (モル%)

S D a 2 ; エチレン-ビニルアルコール共重合体 (a 2) のケン化度 (%)

【0013】

また、本発明の第3の樹脂組成物は、エチレン-ビニルアルコール共重合体 (A)、前記 (A) 以外の熱可塑性樹脂 (B) および遷移金属塩 (C) からなる樹脂組成物であって、前記熱可塑性樹脂 (B) が炭素-炭素二重結合を有する熱可塑性樹脂であり、かつ前記エチレン-ビニルアルコール共重合体 (A) が下記式 (1) および (2) を満足する樹脂組成物である。

$$25 \leq E T a \leq 55 \quad (1)$$

$$90 \leq S D a < 99 \quad (2)$$

但し、

E T a ; エチレン-ビニルアルコール共重合体のエチレン含有量 (モル%)

S D a ; エチレン-ビニルアルコール共重合体のケン化度 (%)

【0014】

本発明の第4の樹脂組成物は、エチレン-ビニルアルコール共重合体 (A)、前記 (A) 以外の熱可塑性樹脂 (B) および遷移金属塩 (C) からなる樹脂組成物であって、前記熱可塑性樹脂 (B) が炭素-炭素二重結合を有する熱可塑性樹

脂であり、前記エチレン-ビニルアルコール共重合体（A）が、少なくとも2種類以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体（a1、a2）の配合物からなり、その配合重量比（a2/a1）が5/95～95/5であり、下記式（3）～（6）を満足することを特徴する樹脂組成物である。

$$25 \leq ET_{a1} \leq 55 \quad (3)$$

$$90 \leq SD_{a1} < 99 \quad (4)$$

$$25 \leq ET_{a2} \leq 50 \quad (5)$$

$$99 \leq SD_{a2} \quad (6)$$

但し、

ET_{a1}；エチレン-ビニルアルコール共重合体（a1）のエチレン含有量（モル%）

SD_{a1}；エチレン-ビニルアルコール共重合体（a1）のケン化度（%）

ET_{a2}；エチレン-ビニルアルコール共重合体（a2）のエチレン含有量（モル%）

SD_{a2}；エチレン-ビニルアルコール共重合体（a2）のケン化度（%）

【0015】

好適な実施態様においては、上記熱可塑性樹脂（B）は、炭素-炭素二重結合を0.0001eq/g以上の割合で含有する。

【0016】

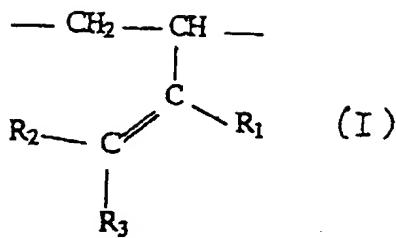
好適な実施態様においては、上記熱可塑性樹脂（B）は芳香族ビニル化合物とジエン化合物の共重合体である。

【0017】

好適な実施態様においては、上記熱可塑性樹脂（B）は、構造式（I）：

【0018】

【化1】



【0019】

[式中、R₁は炭素原子数1～10のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、またはアルコキシ基であり、R₂およびR₃は各々水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、置換アリール基、非置換アリール基、-COOR₄、-OCOR₅、シアノ基、またはハロゲン原子であり、R₄およびR₅は各々独立して炭素原子数1～10のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、またはアルコキシ基である]

で示される構造単位の少なくとも1種を有し、数平均分子量が1000～500000の範囲である。

【0020】

好適な実施態様においては、上記遷移金属塩（C）は、鉄塩、ニッケル塩、銅塩、マンガン塩、コバルト塩から選択される少なくとも一種である。この遷移金属塩（C）は、好適な実施態様では、上記組成物中に金属元素換算で1～5000 ppmの割合で含有される。

【0021】

また、エチレン-ビニルアルコール共重合体（A）と熱可塑性樹脂（B）との屈折率の差が0.01以下である樹脂組成物が透明性が良好であることから好ましい。

【0022】

さらに、熱可塑性樹脂（B）からなる粒子がエチレン-ビニルアルコール共重合体（A）のマトリックス中に分散している樹脂組成物が、ガスバリア性の点で好適である。

【0023】

本発明は、上記ガスバリア性樹脂組成物を含有する成形品、多層構造体、および多層容器を包含する。特に、前記樹脂組成物からなる層および熱可塑性ポリエステル層からなる多層容器に使用するのが、樹脂組成物の透明性を生かせる点で好適である。さらに好適な実施態様では、前記多層容器が、熱可塑性ポリエステル層および前記樹脂組成物層からなり、熱可塑性ポリエステル層が樹脂組成物層の両面に直接接触するように配置されてなる。

【0024】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。本発明に用いられるエチレン-ビニルアルコール共重合体(A)は、エチレンとビニルエステルとの共重合体をアルカリ触媒等を用いてケン化して得られる。

ビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的なものとしてあげられるが、他の脂肪酸ビニルエステル(プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなど)も使用できる。

【0025】

本発明の第1の樹脂組成物および第3の樹脂組成物に用いられるEVOH(A)は、下記式(1)および(2)を満足することを特徴とする。

$$25 \leq E T a \leq 55 \quad (1)$$

$$90 \leq S D a < 99 \quad (2)$$

但し、

$E T a$; エチレン-ビニルアルコール共重合体のエチレン含有量(モル%)

$S D a$; エチレン-ビニルアルコール共重合体のケン化度(%)

【0026】

エチレン-ビニルアルコール共重合体(A)のエチレン含有量 $E T a$ が25モル%未満の場合、高湿度下でのガスバリア性が低下し、溶融成形性も悪化する。逆に、 $E T a$ が55モル%を超える場合、十分なガスバリア性が得られない。エチレン含有量 $E T a$ の下限は好適には30モル%以上であり、より好適には35モル%以上である。また、エチレン含有量の上限は好適には50モル%以下であ

り、より好適には45モル%以下である。すなわち、エチレン含有量E T aの範囲としては、好適には30~50モル%であり、より好適には35~45モル%である。

【0027】

本発明のエチレン-ビニルアルコール共重合体(A)のビニルエステル成分のケン化度S D aが90モル%未満では、十分なガスバリア性が得られない上、高湿度下でのガスバリア性が極度に低下する他、熱安定性が悪化し、成形物にゲル・ブツが発生しやすくなる。また、本発明の第1の樹脂組成物および第3の樹脂組成物に用いられるE V O H (A)は、ケン化度S D aが99%未満であることを特徴とする。かかる範囲のケン化度のE V O H (A)を用いる、本発明の第1の樹脂組成物および第3の樹脂組成物は、熱可塑性ポリエステル樹脂との多層容器に好適に用いられる。特に、上記樹脂組成物を用いることにより、熱可塑性ポリエステル樹脂層が、前記樹脂組成物からなる層の両面に直接接触するように配置されてなる多層容器を製造したときに、十分な耐衝撃剥離性を得ることができる。本発明の第1の樹脂組成物および第3の樹脂組成物に用いられるE V O H (A)のケン化度S D aの下限は好適には95%以上であり、より好適には96%以上である。ケン化度S D aの上限は好適には98.5%以下であり、より好適には98%以下である。すなわち、ケン化度S D aの範囲としては、好適には95~98.5%であり、より好適には96~98%である。

【0028】

また、本発明の第2の樹脂組成物および第4の樹脂組成物に用いられるE V O H (A)は、少なくとも2種類以上のE V O H (a 1、a 2)の配合物からなり、その配合重量比(a 2/a 1)が5/95~95/5であり、下記式(3)~(6)を満足することを特徴とする。

$$25 \leq E T a 1 \leq 55 \quad (3)$$

$$90 \leq S D a 1 < 99 \quad (4)$$

$$25 \leq E T a 2 \leq 50 \quad (5)$$

$$99 \leq S D a 2 \quad (6)$$

但し、

E T a 1 ; エチレン-ビニルアルコール共重合体 (a 1) のエチレン含有量 (モル%)

S D a 1 ; エチレン-ビニルアルコール共重合体 (a 1) のケン化度 (%)

E T a 2 ; エチレン-ビニルアルコール共重合体 (a 2) のエチレン含有量 (モル%)

S D a 2 ; エチレン-ビニルアルコール共重合体 (a 2) のケン化度 (%)

【0029】

E V O H (A) として、2種以上のE V O Hを適切に配合することにより、E V O H層および熱可塑性ポリエステル樹脂層からなる多層容器を製造した場合に、樹脂組成物の熱安定性、ガスバリア性、および容器の耐衝撃剥離性について、より高いレベルで釣り合いを取ることが出来る。具体的には、ケン化度99%以上のE V O Hを単独で用いた場合と比較した場合、上記式(3)～(6)を満足する2種以上のE V O Hを適切に配合することにより、樹脂組成物層と熱可塑性ポリエステル層との耐衝撃剥離性が顕著に向上升する。一方、E V O Hがケン化度99%に満たないE V O Hを単独で用いた場合と比較した場合、上記式(3)～(6)を満足する2種以上のE V O Hを適切に配合することにより、同等の耐衝撃剥離性を保持したまま、ガスバリア性および樹脂組成物の酸素吸収能持続期間が改良される。また、溶融成形時における樹脂組成物の劣化を抑えることが可能となる。

【0030】

本発明の第2の樹脂組成物および第4の樹脂組成物に用いられるE V O H (a 1) のエチレン含有量E T a 1は、25～55モル%である。E V O H (a 1) のエチレン含有量E T a 1が25モル%未満の場合、高湿度下でのガスバリア性が低下し、溶融成形性も悪化する。逆に、E T a 1が55モル%を超える場合、十分なガスバリア性が得られない。エチレン含有量E T a 1の下限は好適には30モル%以上であり、より好適には35モル%以上である。また、エチレン含有量の上限は好適には50モル%以下であり、より好適には45モル%以下である。すなわち、エチレン含有量E T a 1の範囲としては、好適には30～50モル%であり、より好適には35～45モル%である。

【0031】

また、上記のEVOH(a1)のビニルエステル成分のケン化度SDa1は、90%以上99%未満である。ケン化度SDa1が90モル%未満では、十分なガスバリア性が得られない上、高温度下でのガスバリア性が極度に低下する他、熱安定性が悪化し、成形物にゲル・ブツが発生しやすくなる。一方、ケン化度SDa1が99%を超える場合は、樹脂組成物層と熱可塑性ポリエステル樹脂を直接積層し、共射出延伸ブロー成形により多層容器を製造したときに、十分な耐衝撃剥離性を得ることが困難となる。ケン化度SDa1の上限は好適には98.5%以下であり、より好適には98%以下である。すなわち、ケン化度SDa1の範囲としては、好適には95~98.5%であり、より好適には96~98%である。

【0032】

さらに、本発明の第2の樹脂組成物および第4の樹脂組成物に用いられるEVOH(a2)のエチレン含有量ETA2が25モル%未満の場合、高温度下でのガスバリア性が低下し、溶融成形性も悪化する。逆に、ETA2が50モル%を超える場合、十分なガスバリア性が得られない。エチレン含有量ETA2の下限は好適には30モル%以上であり、より好適には35モル%以上である。また、エチレン含有量の上限は好適には50モル%以下であり、より好適には45モル%以下である。すなわち、エチレン含有量ETA2の範囲としては、好適には30~50モル%であり、より好適には35~45モル%である。

【0033】

また、上記EVOH(a2)のビニルエステル成分のケン化度SDa2が99モル%未満の場合は、2種以上のEVOHを適切に配合することによる樹脂組成物のガスバリア性および酸素吸収能持続期間を向上させる効果が不満足なものとなる。また、溶融成形時における樹脂組成物の劣化の抑制効果も不充分なものとなる。ケン化度SDa2の下限は、好適には99.3%以上であり、より好適には99.5%以上である。すなわち、ケン化度SDa2の範囲としては、好適には99.3~100%であり、より好適には99.5~100%である。

【0034】

さらに、本発明の第2の樹脂組成物および第4の樹脂組成物に用いられる、2種以上のEVOH (a1, a2) が配合されたEVOH組成物において、EVOH (a1) およびEVOH (a2) の配合物の配合重量比、a2/a1が5/95～95/5であることが重要である。a2/a1が95/5を超える場合、樹脂組成物層と熱可塑性ポリエチル樹脂を直接積層し、共射出延伸ブロー成形により多層容器を製造したときに、十分な耐衝撃剥離性を得ることが困難となる。配合重量比a2/a1の範囲は、ガスバリア性および樹脂組成物の酸素吸収能持続期間、溶融成形性、および多層容器の耐衝撃剥離性のバランスから、好適には10/90～90/10であり、より好適には40/60～85/15であり、さらに好適には50/50～85/15である。

【0035】

なお、本発明の第2の樹脂組成物および第4の樹脂組成物に用いられるEVOH (A) が、3種類以上のEVOHの配合物からなる場合には、それぞれのEVOHが上記の式(3)および(4)を同時に満たすEVOHであるか、あるいは、上記の式(5)および(6)を同時に満たすEVOHでなければならない。さらに、前記EVOH配合物において、上記の式(3)および(4)を同時に満たすEVOHの配合量の合計をa1とし、上記の式(5)および(6)を同時に満たすEVOHの配合量の合計をa2とした場合に、その配合量比a2/a1が5/95～95/5である必要がある。

【0036】

なおここで、2種類以上のEVOHを配合する際には、両者のエチレン含有量の差が25モル%以下であり、かつケン化度の差が8%以下であることが好ましい。これらの条件から外れる場合には樹脂組成物層の透明性が損なわれてしまう場合がある。良好な透明性を得る観点からはエチレン含有量の差はより好適には20モル%以下であり、さらに好適には15モル%以下である。また、同様に良好な透明性を得る観点からケン化度の差はより好適には7%以下であり、さらに好適には5%以下である。

【0037】

かかるEVOHのエチレン含有量およびケン化度は、核磁気共鳴 (NMR) 法

により求めることができる。

【0038】

また、EVOH (A) には、本発明の目的が阻害されない範囲で他の単量体を少量共重合することもできる。共重合できる単量体の例としては、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィン；イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、その塩、その部分または完全エステル、そのニトリル、そのアミド、その無水物；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン系化合物；不飽和スルホン酸またはその塩；アルキルチオール類；ビニルピロリドン類などが挙げられる。

【0039】

なかでも、EVOHに共重合成分としてビニルシラン化合物0.0002~0.2モル%を含有する場合は、共押出成形あるいは共射出成形する際の基材樹脂との溶融粘性の整合性が改善され、均質な成形体の製造が可能である。ここで、ビニルシラン系化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリルオキシプロピルメトキシシラン等が挙げられる。なかでも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。

【0040】

さらに、EVOHがホウ素化合物を含有する場合にも、EVOHの溶融粘性が改善され、均質な共押出あるいは共射出成形体が得られる点で有効である。ここでホウ素化合物としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類等が挙げられる。具体的には、ホウ酸類としては、ホウ酸、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、ホウ酸エステルとしてはホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルなどが挙げられ、ホウ酸塩としては上記の各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これらの化合物うちでもホウ酸、オルトホウ酸、NaBH₄が好ましい。

ホウ素化合物の含有量はホウ素元素換算で20~2000 ppm、望ましくは50~1000 ppmである。この範囲にあることで加熱溶融時のトルク変動が

抑制されたEVOHを得ることができる。20ppm未満ではそのような効果が小さく、2000ppmを超えるとゲル化しやすく、成形性不良となる場合がある。

【0041】

また、本発明に用いられるEVOHに対し、アルカリ金属塩をアルカリ金属元素換算で5～5000ppm含有させることも層間接着性や相容性の改善のために効果的であることから好ましい。

アルカリ金属塩のより好適な含有量はアルカリ金属元素換算で20～1000ppm、さらには30～500ppmである。ここでアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどがあげられ、アルカリ金属塩としては、一価金属の脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、磷酸塩、金属錯体等が挙げられる。例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、磷酸ナトリウム、磷酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩等が挙げられる。中でも酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、磷酸ナトリウムが好適である。

【0042】

また、本発明に用いられるEVOHに対し、リン酸化合物をリン酸根換算で20～500ppm、より好適には30～300ppm、最適には50～200ppm含有させることも好ましい。上記範囲でリン酸化合物を配合することにより、EVOH(A)の熱安定性を改善することができる。特に、長時間にわたる溶融成形を行う際のゲル状ブツの発生や着色を抑制することができる。

【0043】

EVOH(A)中に配合するリン酸化合物の種類は特に限定されるものではない。リン酸、亜リン酸等の各種の酸やその塩等を用いることができる。リン酸塩としては第1リン酸塩、第2リン酸塩、第3リン酸塩のいずれの形で含まれても良く、そのカチオン種も特に限定されるものではないが、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩であることが好ましい。中でもリン酸2水素ナトリウム、リン酸2水素カリウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウムの形でリン酸化合物を添加することが好ましい。

【0044】

また、本発明に用いるEVOHの好適なメルトフローレート(MFR) (210°C、2160g荷重下、JIS K7210に基づく)は0.1~100g/10min.、より好適には0.5~50g/10min.、さらに好適には1~30g/10min.である。

【0045】

また本発明においては本発明の目的を阻外しない範囲で熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、フィラー、他の樹脂(ポリアミド、ポリオレフィンなど)をEVOH樹脂にブレンドすることもできる。

【0046】

熱可塑性樹脂(B)は、EVOH(A)に、単独で、あるいは遷移金属塩(C)と共に配合することによって、得られる樹脂組成物の酸素吸収能力が増加するものであればよく、その種類は特に限定されない。

しかしながら、熱可塑性樹脂(B)を配合して得られる樹脂組成物の酸素吸収速度が0.01ml/m²·day以上となることが特に好ましい。樹脂組成物の酸素吸収速度は0.05ml/m²·day以上であることがより好ましく、0.1ml/m²·day以上であることが更に好ましい。酸素吸収速度が0.01ml/m²·day未満である場合、本発明の樹脂組成物を用いて成形される多層容器等の成形品の酸素バリア性が十分でなく、また、酸素掃去効果も十分でない。

【0047】

なお、上記酸素吸収速度は、樹脂組成物のフィルムを一定容量の空気中に放置した場合に、単位表面積当たりで、単位時間内にそのフィルムが吸収した酸素の体積である。具体的な測定方法については、後述の実施例に示した。

【0048】

また、熱可塑性樹脂(B)は炭素-炭素二重結合を0.0001eq/g以上含有するものが好ましい。炭素-炭素二重結合の含有量が0.0001eq/g以下である場合、酸素吸収速度が十分とならず、本発明の組成物の酸素バリア性および酸素掃去効果が十分に向上しない場合がある。酸素バリア性および酸素掃

去効果を向上させる観点から、炭素-炭素二重結合の含有量は0.0005eq/g以上であるのがより好ましく、0.001eq/g以上であるのが更に好ましい。

なお、ここでいう炭素-炭素二重結合は、共役二重結合をも含むものであるが、芳香環に含まれる多重結合は含まないものである。

【0049】

熱可塑性樹脂（B）の分子量は、好ましくは1000～300000である。さらに、樹脂組成物の成形・加工性、それから得られる成形品の機械的性質及びガスバリアー性樹脂（A）などへの分散性の点を考慮すると、より好ましくは、10000～250000、最も好ましくは40000～200000の範囲である。

【0050】

熱可塑性樹脂（B）の分子量が1000未満の場合には、EVOH（A）への分散性が低下し、透明性、ガスバリア性および酸素掃去性能が低下する。分子量が300000を超える場合にもガスバリア性樹脂（A）への分散性が低下し、透明性、ガスバリア性および酸素掃去性能が低下する上、樹脂組成物の加工性も悪くなる。

【0051】

上記熱可塑性樹脂（B）の炭素-炭素二重結合を有する熱可塑性樹脂である場合、その炭素-炭素二重結合は、一般にジエン化合物由来であるが、それに限定されない。本発明において用いられる熱可塑性樹脂（B）の合成に用いられるジエン化合物の例としては、イソプレン、ブタジエン、2-エチルブタジエン、2-ブチル-ブタジエン等が挙げられる。ジエン化合物として、1成分のみを使用しても良いし、2成分を同時に使用しても良く、特に制限されない。

【0052】

本発明に用いられる熱可塑性樹脂（B）は好適には炭素-炭素二重結合を有する。炭素-炭素二重結合は、主鎖に含まれてもよく、側鎖に含まれてもよいが、側鎖に含まれる二重結合の量が多い方が（すなわち、炭素-炭素二重結合を有している基が側鎖に多い方が）、酸素吸収速度を早くすることから好ましい。例え

ば、熱可塑性樹脂（B）の合成原料として、イソプレンあるいはブタジエンを用いる場合、得られる熱可塑性樹脂（B）中のビニル結合含有量は10%以上であることが好ましく、20%以上であることがより好ましく、30%以上であることが更に好ましい。ビニル結合含有量とは、ポリマー中のすべてのジェン由来の単位のうちで、ビニル結合（ $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ）を形成したものの（1, 2付加重合したもの）の割合をいう。なお、重合後に存在する二重結合は、本発明の組成物における性能を妨げない範囲において、その一部が水素により還元されていても構わない。

【0053】

ビニル結合の含有量を10%以上にするためには、イソプレン等のジェン化合物を重合させる際に、好適には共触媒としてルイス塩基が用いられる。ルイス塩基の例としてはジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル類、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン（T M E D A）、トリエチレンジアミン等の第三級アミン類、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン等のエーテル含有アミン類が挙げられる。ルイス塩基は後述の開始剤100重量部あたり0.1～400重量部使用される。

【0054】

溶媒としては不活性な有機溶媒を用いることが好適である。特に炭素原子数が6～12の炭化水素、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン並びにそれらの環状類似物が適している。芳香族系の溶媒、例えばトルエン、ベンゼン、キシレン等も適している。重合は通常-20～80℃の温度範囲、1～50時間の範囲で行われる。

【0055】

このようにして得られる熱可塑性樹脂（B）は、側鎖に二重結合を多く含むため酸化され易く、酸素吸収性能に優れる。

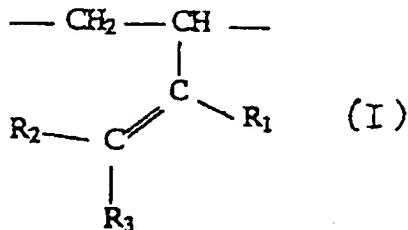
【0056】

好適な熱可塑性樹脂（B）としては、例えば、下記構造式（I）で示される单

位の少なくとも1種を有し、数平均分子量が1000～500000の範囲である樹脂が挙げられる：

【0057】

【化2】



【0058】

[式中、 R_1 は炭素原子数1～10のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、またはアルコキシ基であり、 R_2 および R_3 は各々水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、置換アリール基、非置換アリール基、 $-\text{COOR}_4$ 、 $-\text{O}\text{COR}_5$ 、シアノ基、またはハロゲン原子であり、 R_4 および R_5 は各々独立して炭素原子数1～10のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、またはアルコキシ基である]

上記構造式(I)の定義において、アリール基の炭素原子数は、好ましくは6～10であり、アルキルアリール基の炭素原子数は好ましくは7～11であり、アルコキシ基の炭素原子数は好ましくは1～10である。アルキル基の例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が、アリール基の例としてはフェニル基が、アルキルアリール基の例としてはベンジル基が、アルコキシ基の例としてはメトキシ基、エトキシ基が、ハロゲン原子の例としては塩素原子が、それぞれ挙げられる。

【0059】

熱可塑性樹脂(B)が有する構造式(I)が、 R_1 として炭素数1～3のアルキル基を有する場合(特に、イソプレン、2-エチルブタジエン、2-ブチルブタジエンを重合してなる構造単位を有する場合)、熱可塑性樹脂(B)が酸化され易く、酸素吸収性の樹脂として好ましい。なかでも、熱可塑性樹脂(B)が、

構造式(I)で示される構造単位としてイソプレンを重合してなる構造単位(すなわち構造式(I)におけるR₁がメチル基、R₂およびR₃が水素原子である場合)を含む場合はこの構造単位の二重結合(ビニル結合)が酸素と効果的に反応するため、特に熱可塑性樹脂(B)が酸化され易く、酸素吸収性に優れる。さらにイソプレンは入手が容易であり、他のモノマーと容易に重合するので、熱可塑性樹脂(B)合成コストの点からも好適である。

【0060】

本発明に用いられる熱可塑性樹脂(B)は芳香族ビニル化合物とジエン化合物の共重合体であるのが好ましい。熱可塑性樹脂(B)が芳香族ビニル化合物とジエン化合物の共重合体である場合、ジエン化合物に由来する二重結合と酸素とが反応し、酸素バリア性および酸素掃去効果を向上させることができる。更に、芳香族ビニル化合物とジエン化合物の共重合比率を調整することでEVOH(A)と熱可塑性樹脂(B)との屈折率の差を小さくすることが可能となる。

【0061】

本発明において用いられる熱可塑性樹脂(B)の合成に用いられる芳香族ビニル化合物としては、スチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、3-ビニルナフタレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン等が挙げられる。このうち、コストおよび重合性の観点からスチレンが最も好ましい。

【0062】

また、本発明において用いられる熱可塑性樹脂(B)の合成に用いられるジエン化合物としては、イソプレン、ブタジエン等が挙げられる。ジエン化合物として、イソプレンおよびブタジエン単独で使用しても良いし、2成分を同時に使用しても良く、特に制限されるものではない。本発明において用いられる熱可塑性樹脂(B)にイソプレンおよび/またはブタジエンが用いられている場合、ビニル結合量が多い方が(炭素-炭素二重結合を有している基が側鎖に多い方が)、酸素吸収速度を早くすることから好ましい。ビニル結合含有量は10%以上であるのが好ましく、20%以上であるのがより好ましく、30%以上であるのが更

に好ましい。ビニル結合含有量とは、ジエンブロック中の全ジエン単量体のうちで、ビニル結合を形成したものの割合をいう。なお、重合後に存在する二重結合は、その一部が水素により還元されていても構わない。

【0063】

芳香族ビニル化合物とジエン化合物との共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体、あるいはそれらの複合物であってもよく、特に制限はないが、製造性、並びに熱可塑性樹脂（B）の機械的特性、取り扱いの容易さ、および酸素吸収速度の観点から、ブロック共重合体であるのが好ましい。

【0064】

熱可塑性樹脂（B）がブロック共重合体である場合、その製造方法は特に限定されないが、アニオン重合法を用いることが好適である。このとき、芳香族ビニル化合物ブロックの分子量は好ましくは、300～100000の範囲であり、より好ましくは1000～50000の範囲であり、更に好ましくは3000～50000の範囲である。芳香族ビニル化合物ブロックの分子量が300未満の場合、溶融粘度が低く、EVOH（A）への分散性が低下し、透明性、ガスバリア性および酸素掃去性能が低下する。また、芳香族ビニル化合物ブロックの分子量が100000を越える場合、溶融粘度が高く熱可塑性が損なわれるため、EVOH（A）への分散性が低下し、透明性、ガスバリア性および酸素掃去性能が低下する上、樹脂組成物の加工性が悪くなる。

【0065】

ブロック共重合体のブロック形態は、 $A(BA)_n$ 、 $(AB)_n$ で示され、ここでAは芳香族ビニル化合物からなるブロック、Bはブタジエン、イソプレンまたはイソプレン-ブタジエン等のジエン化合物からなるブロックを示し、nは1以上の整数である。

【0066】

本発明において用いられる熱可塑性樹脂（B）は2元ブロック共重合体あるいは3元ブロック共重合体であるのが好ましく、3元ブロック共重合体であることが更に好ましい。中でも、芳香族ビニル化合物からなるブロックがポリスチレン

ブロックであり、ジエン化合物からなるブロックがポリイソプレンであることがコストおよび重合の容易さの観点から好適である。特に、熱可塑性樹脂（B）が構造式（I）を含むポリイソプレンブロック及びポリスチレンブロックからなる2元ブロック共重合体である場合、重合の容易さ、取り扱いの容易さ、酸素吸収速度およびコストの点で好ましい。熱可塑性樹脂（B）がポリスチレンブロック一構造式（I）を含むポリイソプレンブロックーポリスチレンブロックからなる3元ブロック共重合体である場合、重合の容易さ、取り扱いの容易さ、酸素吸収速度およびコストの点に加え、機械的性質が向上する点からより好ましい。

【0067】

更に、本発明における熱可塑性樹脂（B）は、ジエン化合物から誘導されるブロックにおける $\tan \delta$ の主分散ピーク温度が $-40^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ の範囲内であるのが好ましい。 $\tan \delta$ の主分散ピーク温度が -40°C 未満である場合、酸素吸収速度が遅くなり酸素掃去性能が低下する傾向にある。 $\tan \delta$ の主分散ピーク温度が 60°C を超える場合、低温での酸素吸収速度が遅くなり酸素掃去性能が低下する傾向にある。酸素掃去性能の点を考慮すると、ジエン化合物から誘導されるブロックにおける $\tan \delta$ の主分散ピーク温度は $-20^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ の範囲内がより好ましく、 $-10^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲内が更に好ましい。

【0068】

芳香族ビニル化合物とジエン化合物のブロック共重合体は次の種々の方法により得られる。アルキルリチウム化合物を開始剤として芳香族ビニル化合物、ブタジエンまたは／およびイソプレンを重合しカップリング剤によってカップリングする方法、あるいはジリチウム系化合物を開始剤としてブタジエンまたは／およびイソプレン、芳香族ビニル化合物を逐次重合する方法が挙げられる。アルキルリチウム化合物の例としては、アルキル残基の炭素原子数が1～10のアルキル化合物が挙げられるが、特にメチルリチウム、エチルリチウム、ベンジルリチウム、ブチルリチウムが好ましい。カップリング剤としてはジクロロメタン、ジブロモメタン、ジクロロエタン、ジブロモエタン等が用いられる。ジリチウム化合物の例としては、ナフタレンジリチウム、オリゴスチルジリチウム、ジリチオヘキシルベンゼン等が挙げられる。使用量は重合に用いられる全モノマー100重

量部に対し、各開始剤0.01～0.2重量部、カップリング剤0.04～0.8重量部が適当である。

【0069】

ブタジエンまたは／およびイソプレン等のジエン化合物部分のミクロ構造としてビニル結合量を10%以上にするためには、ブタジエンまたは／およびイソプレン等のジエン化合物の重合の際に共触媒としてルイス酸基が用いられる。ルイス酸基の例としてはジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル類、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)、トリエチレンジアミン等の第三級アミン類、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン等のエーテル含有アミン類が挙げられる。ルイス塩基は開始剤100重量部あたり0.1～400重量部使用する。

【0070】

溶媒としては不活性な有機溶媒を用いる。特に炭素原子数が6～12の炭化水素、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン並びにそれらの環状類似物が適している。芳香族系の溶媒、例えばトルエン、ベンゼン、キシレン等も適している。

重合は通常-20～80℃の温度範囲、1～50時間の範囲で行われる。

【0071】

ブロック共重合体は重合液をメタノールなどの貧溶媒中に添加し、凝固させた後、加熱あるいは減圧乾燥させるか、重合液を沸騰水中に滴下し、溶媒を共沸させた後、加熱あるいは減圧乾燥させて得られる。

【0072】

本発明の熱可塑性樹脂(B)は、1種類の樹脂を使用しても良いし、また2種類以上の組み合わせであってもかまわない。

【0073】

また本発明に用いられる熱可塑性樹脂(B)は、单一樹脂であっても複数の樹脂からなる組成物であってもよい。いずれの場合も、透明性の良好な成形品を得

たい場合は、厚み20μmのフィルムにおいて、その内部ヘイズ値が10%以下であるのが好ましい。

【0074】

また、本発明の熱可塑性樹脂（B）は、場合によっては酸化防止剤を含有することができる。酸化防止剤の例としては、2, 5-ジ-*t*-ブチルハイドロキノン、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、4, 4'-チオビス-(6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4, 4'-チオビス-(6-*t*-ブチルフェノール)、2-*tert*-ブチル-6-(3-*tert*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノールアクリレート、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)等を挙げることができる。

【0075】

但し、酸化防止剤を多く含む場合には、透過しようとする酸素と熱可塑性樹脂（B）との反応が妨げられるため、本発明の樹脂組成物における酸素バリア性および酸素掃去機能が十分に発揮されない場合がある。一方、酸化防止剤を含まない場合あるいはその含有量が少なすぎる場合には、熱可塑性樹脂（B）の保存時あるいは溶融加工時に酸素との反応が進行してしまい、実使用時には酸素吸収性能が低下してしまっている場合がある。そのため、本発明の熱可塑性樹脂（B）に含有される酸化防止剤の量を適切に設定することが重要である。

【0076】

例えば、熱可塑性樹脂（B）を不活性ガス雰囲気下で保存する場合や、比較的低温あるいは窒素シールした状態で溶融配合して樹脂組成物を製造する場合などは、酸化防止剤の量は少なくても良い。

また、酸化を促進するために溶融配合時に遷移金属塩（C）からなる酸化触媒を添加するような場合には、熱可塑性樹脂（B）はある程度の量の酸化防止剤を含んでいても、良好な酸素吸収能力を有する樹脂組成物を得ることができる。このような場合の酸化防止剤の含有量は、0.01~1重量%が好ましく、0.0

2～0.5重量%がより好ましい。この酸化防止剤は、上記のように、熱可塑性樹脂（B）にあらかじめ添加されていてもよく、あるいは後述の他の一般の添加剤と同様に本発明の樹脂組成物の各成分を混合するときに加えられてもよい。

【0077】

本発明の樹脂組成物においては、遷移金属塩（C）を金属元素換算で1～5000 ppm含有しているのが好ましい。これにより、熱可塑性樹脂（B）の酸素酸化反応を促進することができ、EVOH中を透過しようとする酸素を効率よく熱可塑性樹脂（B）に反応させ得るようになる。その結果、本発明の樹脂組成物における酸素バリア性および酸素掃去作用が向上するのである。但し、遷移金属塩（C）の含有量が金属元素換算で5000 ppmを超える範囲で使用すると本発明の樹脂組成物の熱安定性が低下し、分解ガスの発生やゲル物の発生が著しくなる虞がある。このような観点から、遷移金属塩（C）の含有量としては金属元素換算で5～1000 ppmの範囲がより好ましく、10～500 ppmの範囲が更に好ましい。

【0078】

このような遷移金属塩（C）に用いられる金属は周期表の第1、第2または第3遷移系列から選択されるのが好ましい。適当な金属にはマンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ロジウム、チタン、クロム、バナジウムおよびルテニウムが含まれるが、これに限定されるものではない。これらの金属の中で好ましくは、鉄、ニッケル、銅、マンガンおよびコバルトであり、より好ましくは、マンガンおよびコバルトであり、更に好ましくはコバルトである。

【0079】

遷移金属塩（C）に用いられる金属の対イオンとしては、ステアリン酸イオン、アセチルアセトン酸イオン、ジメチルジチオカルバミン酸イオン、パルミチン酸イオン、2-エチルヘキサン酸イオン、ネオデカン酸イオン、リノール酸イオン、トール酸イオン、オレイン酸イオン、樹脂酸イオン、カプリン酸イオンまたはナフテン酸イオン等の有機酸イオン、塩化物イオン、酢酸イオン、が含まれるが、これに限定されるものではない。特に好ましい塩には2-エチルヘキサン酸コバルト、ネオデカン酸コバルトおよびステアリン酸コバルトが挙げられる。金

属塩は重合体性対イオンを有する、いわゆるアイオノマーであっても良い。

【0080】

本発明の組成物は、本発明の効果を損なわない程度に、上記EVOH (A) および熱可塑性樹脂 (B) 以外の熱可塑性樹脂 (D) を含有していてもよい。熱可塑性樹脂 (D) としては、特に限定されるものではないが、次のような樹脂が挙げられる：エチレンホモポリマーおよびエチレンコポリマー（エチレンと以下の单量体とのコポリマー：プロピレン、1-ブテン、イソブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィン；イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、その塩、その部分または完全エステル、そのニトリル、そのアミド、その無水物；ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルブチレート、ビニルオクタノエート、ビニルドデカノエート、ビニルステアレート、ビニルアラキドネートなどのカルボン酸ビニルエステル類；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン系化合物；不飽和スルホン酸またはその塩；アルキルチオール類；ビニルピロリドン類など）、プロピレンホモポリマーおよびプロピレンコポリマー（プロピレンと以下の单量体とのコポリマー：エチレン、1-ブテン、イソブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィン；イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、その塩、その部分または完全エステル、そのニトリル、そのアミド、その無水物；ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルブチレート、ビニルオクタノエート、ビニルドデカノエート、ビニルステアレート、ビニルアラキドネートなどのカルボン酸ビニルエステル類；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン系化合物；不飽和スルホン酸またはその塩；アルキルチオール類；ビニルピロリドン類など）、ポリ4-メチルペンテノ-1、ポリブテン-1などのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル；ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアクリレートなど。熱可塑性樹脂 (D) の選択は、製造する成形品の構造及び用途に依存する。このような選択因子は構造及び用途において周知であり、それによって熱可塑性樹脂 (D) が選択される。

【0081】

熱可塑性樹脂（D）を含む組成物を製造する場合、該熱可塑性樹脂（D）と、EVOH（A）および熱可塑性樹脂（B）との混和性を考慮することが好ましい。これらの樹脂の混和性により、ガスバリア性、透明性、清浄性、酸素掃去剤としての有効性、機械的性質、製品のテキスチャーなどが影響を受けることがある。

【0082】

本発明の樹脂組成物においては、EVOH（A）が70～99.9重量%、そして熱可塑性樹脂（B）が30～0.1重量%の割合で含有される。遷移金属塩（C）は1～10000 ppm、好ましくは1～5000 ppmの割合で含有される。樹脂組成物におけるEVOH（A）および熱可塑性樹脂（B）の配合比は、より好適にはEVOH（A）80～99重量%および熱可塑性樹脂（B）1～20重量%であり、さらに好適にはEVOH（A）85～98.5重量%および熱可塑性樹脂（B）1.5～15重量%である。

【0083】

EVOH（A）の含有割合が70重量%未満である場合、樹脂組成物を用いた多層容器等の成形品における透明性や酸素ガスあるいは炭酸ガス等のガスバリア性が低下する場合がある。含有割合が99.9重量%を超える場合には、熱可塑性樹脂（B）の含有割合が少なくなるため、酸素吸収速度が低下し、酸素ガスバリア性および酸素掃去性が低下する傾向にある。

【0084】

本発明に用いられる熱可塑性樹脂（B）の屈折率と、EVOH（A）との屈折率の差が0.01以下であることが特に好ましい。EVOH（A）と熱可塑性樹脂（B）との屈折率の差が0.01を超える場合、本発明の樹脂組成物の透明性が悪化する虞がある。良好な透明性を得るために、EVOH（A）と熱可塑性樹脂（B）との屈折率の差は0.007以下であることが好ましく、0.005以下であることがより好ましい。但し、EVOH（A）が2種以上のEVOHからなる組成物である場合（例えば、EVOH（a1）およびEVOH（a2）からなる組成物である場合）、各成分の屈折率の重量割合に対する平均値をもって

EVOH (A) の屈折率とする。

【0085】

本発明の樹脂組成物を得るための各成分の配合手段としては、リボンブレンダー、高速ミキサー、コニーダー、ミキシングロール、押出機、インテイシブミキサー等が例示される。

【0086】

EVOH (A) 、熱可塑性樹脂 (B) および遷移金属塩 (C) をブレンドする方法に関しては、特に限定されるものではなく、樹脂ペレットおよび／または金属塩をドライブレンドしてそのまま溶融成形に供することもできるし、より好適にはバンバリーミキサー、単軸又は二軸スクリュー押出し機などで混練し、ペレット化してから溶融成形に供することもできる。ブレンド操作時に熱可塑性樹脂 (B) の酸化が進行するのを防止するためには、ホッパー口を窒素シールし、低温で押出すことが望ましい。また、混練度の高い押出機を使用し、分散状態を細かく均一なものとすることが、酸素吸収性能、透明性を良好にすると共に、ゲル、ブツの発生や混入を防止できる点で好ましい。

【0087】

樹脂組成物中の各樹脂成分が良好に分散されるために、本発明における混練操作は重要である。高度な分散を有する組成物を得るための混練機としては、連続式インテンシブミキサー、ニーディングタイプ二軸押出機（同方向、あるいは異方向）などの連続型混練機が最適であるが、バンバリーミキサー、インテンシブミキサー、加圧ニーダーなどのバッチ型混練機を用いることもできる。また別の連続混練装置としては石臼のような摩碎機構を有する回転円板を使用したもの、たとえば（株）KCK 製の KCK 混練押出機を用いることができる。混練機として通常に使用されるもののなかには、一軸押出機に混練部（ダルメージ、CTM 等）を設けたもの、あるいはブラベンダーミキサーなどの簡易型の混練機もあげることができる。

【0088】

この中で、本発明の目的に最も好ましいものとしては連続式インテンシブミキサーを挙げることができる。市販されている機種としては Farrel 社製 FC

M、(株)日本製鋼所製CIMあるいは(株)神戸製鋼所製KCM、LCMあるいはACM等がある。実際にはこれらの混練機の下に一軸押出機を有する、混練と押出ペレット化を同時に実施する装置を採用するのが好ましい。また、ニーディングディスクあるいは混練用ロータを有する二軸混練押出機、例えば(株)日本製鋼所製のTEX、Werner & Pfleiderer社のZSK、東芝機械(株)製のTEM、池貝鉄工(株)製のPCM等も本発明の混練の目的に用いられる。

【0089】

これらの連続型混練機を用いるにあたっては、ロータ、ディスクの形状が重要な役割を果たす。特にミキシングチャンバーとローターチップあるいはディスクチップとの隙間(チップクリアランス)は重要で狭すぎても広すぎても本発明の良好な分散性を有する組成物は得られない。チップクリアランスとしては1~5mmが最適である。

【0090】

また、混練機のローターの回転数は100~1200rpm、望ましくは150~1000rpm、さらに望ましくは200~800rpmの範囲が採用される。混練機チャンバー内径(D)は30mm以上、望ましくは50~400mmの範囲のものが挙げられる。混練機のチャンバー長さ(L)との比L/Dは4~30が好適である。また混練機はひとつでもよいし、また2以上を連結して用いることもできる。

混練時間は長い方が良い結果を得られるが、熱可塑性樹脂(B)の酸化防止あるいは経済性の点から10~60秒、好適には15~200秒の範囲であり、最適には15~150秒である。

【0091】

本発明の樹脂組成物を得るための各成分の配合方法としては、特に限定されるものではなく、溶融配合してペレット状にしてから、成形に供しても良いし、ドライブレンドして直接成形に供しても良い。

EVOH(A)、熱可塑性樹脂(B)および遷移金属塩(C)の3成分を配合する場合にもその配合方法は特に限定されない。EVOH(A)、熱可塑性樹脂

(B) および遷移金属塩 (C) を同時に配合しても良いし、熱可塑性樹脂 (B) および遷移金属塩 (C) の配合物を製造した後 EVOH (A) と配合しても良い。また、EVOH (A) および遷移金属塩 (C) の配合物を製造した後熱可塑性樹脂 (B) と配合しても良いし、EVOH (A) および熱可塑性樹脂 (B) の配合物を製造した後遷移金属塩 (C) と配合しても良い。更に、EVOH (A) および熱可塑性樹脂 (B) の配合物、並びにEVOH (A) および遷移金属塩 (C) の配合物を別々に製造した後それらを配合しても良い。

【0092】

また、EVOH (A) が2種類以上のEVOHからなる組成物である場合、熱可塑性樹脂 (B) および遷移金属塩 (C) とブレンドする前に配合することもできるし、或いは、同時に配合することもできる。

【0093】

本発明の樹脂組成物においては、熱可塑性樹脂 (B) からなる粒子がEVOH (A) のマトリックス中に分散しているのが透明性、ガスバリア性および酸素掃去性が良好となる点で好ましい。熱可塑性樹脂 (B) からなる粒子の分散粒径は $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。分散粒径が $10 \mu\text{m}$ を超える場合、EVOH (A) と熱可塑性樹脂 (B) との界面の面積が小さくなり、酸素ガスや炭酸ガス等のガスバリア性が低下するとともに、酸素掃去性能が低下する。樹脂組成物を使用した多層容器等の成形品の透明性およびガスバリア性の観点から、EVOH (A) のマトリックス中に分散している熱可塑性樹脂 (B) 粒子の平均粒径は $5 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $2 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

【0094】

また、本発明の樹脂組成物における好適なメルトフローレート (MFR) (210°C、2160g荷重下、JIS K7210に基づく) は $0.1 \sim 100 \text{ g}/10 \text{ min.}$ 、より好適には $0.5 \sim 50 \text{ g}/10 \text{ min.}$ 、さらに好適には $1 \sim 30 \text{ g}/10 \text{ min.}$ である。本発明の樹脂組成物のメルトフローレートが $0.1 \sim 100 \text{ g}/10 \text{ min.}$ の範囲から外れる場合、溶融成形を行うときの加工性が悪くなる。

【0095】

本発明の樹脂組成物には、必要に応じて各種の添加剤を配合することもできる。このような添加剤の例としては、酸化防止剤、可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帶電防止剤、滑剤、着色剤、フィラー、乾燥剤あるいは他の高分子化合物を挙げることができ、これらを本発明の作用効果が阻害されない範囲でブレンドすることができる。

また、他の多くの高分子化合物を本発明の作用効果が阻害されない程度にブレンドすることもできる。

【0096】

本発明の樹脂組成物には、溶融安定性等を改善するためにハイドロタルサイト化合物、高級脂肪族カルボン酸の金属塩（たとえば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム等）の一種または二種以上を本発明の作用効果が阻害されない程度に添加することができる。これらを使用する場合、樹脂組成物に対し0.01～1重量%添加することが好適である。

【0097】

本発明の樹脂組成物に、ハイドロタルサイト化合物を配合した場合、樹脂組成物からなる層において経時的に発生するゲルやフィッシュアイを防止することができ、長時間の運転安定性をさらに改善することができる。

【0098】

また、樹脂組成物に、高級脂肪族カルボン酸の金属塩を配合した場合、経時に発生するゲルやフィッシュアイを防止することができ、長時間の運転安定性をさらに改善することができる。

ここで、高級脂肪族カルボン酸の金属塩とは炭素数8～22の高級脂肪酸の金属塩であり、炭素数8～22の高級脂肪酸としては、ラウリン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸などがあげられ、また金属としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、バリウム、アルミニウムなどがあげられる。このうちマグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属が好適である。

【0099】

本発明の樹脂組成物は、種々の成形方法を用いて、フィルム、シート、容器そ

の他の包装材料等に成形することができる。

例えば、溶融押出成形によりフィルム、シート、パイプ等に、射出成形により容器形状に、また中空成形によりボトル状等の中空容器に成形できる。中空成形には、押出成形によりパリソンを成形し、これをブローして成形を行う押出中空成形と、射出成形によりプリフォームを成形してこれをブローして成形を行う射出中空成形がある。

【0100】

本発明においては、上記成形により得られる成形品は単層であってもよいが、他の色々な樹脂から構成される層との積層体として用いることが、多機能を付与できる点からより好ましい。本発明の樹脂組成物を単層で用いた場合、内容物あるいは外気の水分によって酸素バリア性が低下することがある上、機械的強度が十分でないことがある。それを補う上で、水分の多く存在する側に水蒸気バリア性のある層を積層したり、或いは機械的強度の高い層を積層したりすることが好ましい。

また、本発明においては、樹脂組成物層の外側を他の樹脂層で覆うことによって、外部からの酸素の浸入速度を抑制することができ、樹脂組成物の酸素吸収機能を長時間維持することができる点からも、多層構成とすることが好ましい。

なお、容器の最内層が樹脂組成物である場合には、容器内の酸素掃去機能が速やかに発揮されて有効な場合がある。

【0101】

多層構造体の具体的な層構成としては、他の樹脂からなる層をA層、樹脂組成物層をB層、接着性樹脂層をC層とすると、A／B、A／B／A、A／C／B、A／C／B／C／A、A／B／A／B／A、A／C／B／C／A／C／B／C／Aなどの層構成が例示されるが、これらに他の層を適宜付加することは何ら差しつえなく上記の例に限定するものではない。複数の他の樹脂からなる層を設ける場合は、異なった種類のものでもよいし、同じものでもよい。さらに、成形時に発生するトリムなどのスクラップからなる回収樹脂層を別途設けてもよいし、回収樹脂を他の樹脂からなる層にブレンドしてもよい。多層構造体の厚み構成に關しても特に限定されるものではないが、成形性およびコスト等を考慮した場合、

全層厚みに対する樹脂組成物層の厚み比は2~20%が好適である。

【0102】

本発明の樹脂組成物と積層する他の樹脂層を形成する材料としては、加工性等の点から、熱可塑性樹脂が好ましい。かかる熱可塑性樹脂としては、特に限定されるものではないが、エチレンホモポリマーおよびエチレンコポリマー、プロピレンホモポリマーおよびプロピレンコポリマー、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1などのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル；ポリε-カプロラクタム、ポリヘキサメチレンアジポアミド、ポリメタキシリレンアジポアミドなどのポリアミド；ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリアクリレートなどが例示される。かかる熱可塑性樹脂層は無延伸のものであっても良いし、一軸あるいは二軸に延伸あるいは圧延されているものであっても構わない。

【0103】

これらの熱可塑性樹脂のうち、ポリオレフィンは耐湿性が優れているため水分の吸収により酸素透過性が悪化する恐れのある本発明の樹脂組成物と積層する際に好適である。また、ポリオレフィンは力学特性、経済性、ヒートシール性等にも優れる点からも好適である。また、ポリエステルは透明性が良好で、力学特性にも優れるため、透明性の良好な本発明の樹脂組成物と積層する有用性が大きい。

【0104】

本発明においては、本発明の樹脂組成物層と他の樹脂層とを接着するために、接着性樹脂を使用することができる。接着性樹脂は各層間を接着できるものであれば特に限定されるものではないが、ポリウレタン系、ポリエステル系一液型あるいは二液型硬化性接着剤、不飽和カルボン酸またはその無水物（無水マレイン酸など）をオレフィン系重合体または共重合体に共重合またはグラフト変性したもの（カルボン酸変性ポリオレフィン樹脂）が好適に用いられる。

【0105】

これらのうちでも、接着性樹脂がカルボン酸変性ポリオレフィン樹脂であるこ

とが、ポリオレフィンなどの表面層と樹脂組成物層との接着性の観点からより好ましい。かかるカルボン酸変性ポリエチレン系樹脂の例としては、ポリエチレン(低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、超低密度ポリエチレン(VLDPE)）、ポリプロピレン、共重合ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル(メチルエステル、またはエチルエステル)共重合体等をカルボン酸変性したものが挙げられる。

【0106】

多層構造体を得る方法としては、押出ラミネート法、ドライラミネート法、共射出成形法、共押出成形法などがあげられ、特に限定されるものではない。共押出成形法としては、共押出ラミネート法、共押出シート成形法、共押出インフレ成形法、共押出ブロー成形法などを挙げることができる。

このようにして得られた多層構造体のシート、フィルム、パリソンなどをEVOHの融点以下の範囲で再加熱し、絞り成形等の熱成形法、ロール延伸法、パンタグラフ式延伸法、あるいはインフレ延伸法、ブロー成形法などにより一軸、あるいは二軸延伸することによって延伸された成形品を得ることもできる。

【0107】

本発明の樹脂組成物は透明性が良好であるから、積層する他の樹脂からなる層も透明性が良好であることが、内容物を視認しやすい包装容器を得られる点から好ましい。かかる観点から、本発明の樹脂組成物層を有する多層構造体の内部ヘイズが10%以下であるような多層構造体が好適である。多層構造体の内部ヘイズはより好適には5%以下であり、さらに好適には3%以下である。

【0108】

本発明の樹脂組成物を用いた容器等の成形品、特に多層構造体は各種用途に用いられる。なかでも、ガスバリア性に極めて優れ、酸素掃去性にも優れるという本発明の樹脂組成物を用いることの優位性は、各種包装容器として用いられたときに大きく発揮される。特に、食品、医薬品、農薬等、酸素の存在によって品質が悪化しやすいものの包装容器として好適である。

【0109】

それに加えて本願発明の樹脂組成物は透明性が良好であるから、内容物を視認しやすい包装容器としての用途に最適である。かかる包装容器の内でも透明性に対する要求性能が厳しく、本願発明の樹脂組成物を使用することの有用性が大きい態様として、例えば、以下の実施態様が挙げられる。

すなわち、一つは本願発明の樹脂組成物からなる層を含み、全層厚みが300μm以下である多層フィルムからなる容器であり、他の一つは本願発明の樹脂組成物からなる層および熱可塑性ポリエステル層からなる多層容器である。以下、それらの実施態様について順次説明する。

【0110】

本願発明の樹脂組成物からなる層を含み、全層厚みが300μm以下である多層フィルムからなる容器は、全体層厚みが比較的薄い多層構造体からなるフレキシブルな容器であり、通常パウチ等の形態に加工されているものである。

【0111】

かかる厚みの薄い容器は、多層構造体を構成する各樹脂層の厚みが薄いこともあり、良好な透明性が要求されることが多いものである。

例えばポリオレフィン等の結晶性の樹脂を用いる場合に、厚みが大きい場合には、結晶による散乱に由来して透明性が悪化する場合が多いのに対し、厚みの薄い容器であれば、良好な透明性が得られるのである。また一般に、無延伸で結晶化している樹脂は透明性が不良であっても、延伸配向して結晶化した樹脂は透明性が良好となるが、かかる一軸あるいは二軸に延伸されたフィルムは通常厚みが薄く、この点からも厚みの薄い多層構造体が良好な透明性を与える場合が多い。

【0112】

本願発明の樹脂組成物は透明性が良好であり、透明性が要求されることの多い、厚みの薄い多層フィルムからなる容器においても、その透明性の悪化を最低限に抑えることができる点でその有用性が大きい。

【0113】

かかる多層フィルムの厚みは、特に限定されるものではないが、300μm以下であることが良好な透明性を維持しやすく好適である。より好適には250μm以下であり、さらに好適には200μm以下である。一方、厚みの下限値も特

に限定されるものではないが、容器としての力学的な強度を考慮すると、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。

【0114】

層構成は特に限定されるものではないが、本発明の樹脂組成物層と他の熱可塑性樹脂層とをドライラミネート、共押出ラミネートなどの手法で多層化することによって多層フィルムを得ることができる。

ドライラミネートする場合には、無延伸フィルム、一軸延伸フィルム、二軸延伸フィルム、圧延フィルムが使用可能である。これらの内で、二軸延伸ポリプロピレンフィルム、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリε-カプロラクタムフィルムが、強度、透明性等の点から好ましいものとして挙げられる。二軸延伸ポリプロピレンフィルムは防湿性が良好であり特に好ましい。

【0115】

また、包装容器として密封するために少なくとも片面の最表面にヒートシール可能な樹脂からなる層を設けることも好ましい。かかる樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを挙げることができる。

また、積層した後に再加熱し、絞り成形等の熱成形法、ロール延伸法、パンタグラフ式延伸法、あるいはインフレ延伸法などにより一軸、あるいは二軸延伸することによって延伸された多層フィルムを得ることもできる。

【0116】

こうして得られた多層フィルムは、袋状に加工され、内容物を充填して、包装容器とすることができます。フレキシブルで簡便でありながら、透明性、ガスバリア性そして酸素掃去性に優れるので、酸素の存在により劣化しやすい内容物、特に食品等の包装に極めて有用である。

【0117】

本願発明の樹脂組成物からなる層および熱可塑性ポリエステル層からなる多層容器は、透明性が良好でかつガスバリア性、酸素掃去性に優れるものである。

一般にポリエステル樹脂は透明性が良好であり、本発明の樹脂組成物と積層す

ることで、透明性の良好な多層構造体を得ることができる。

本願発明の樹脂組成物からなる層および熱可塑性ポリエステル層からなる多層容器の形態は特に限定されるものではなく、袋状容器、カップ状容器、中空成形容器等が挙げられるが、中でも重要なのが中空成形容器である。中空成形容器の製法は特に限定されず、ブロー成形、射出成形等が挙げられるが、実用的にはブロー成形が重要であり、中でもボトル形状のものが重要である。

【0118】

熱可塑性ポリエステル樹脂からなるブロー成形ボトルは、現在広く飲料容器として使用されている。かかる用途においては内容物の劣化を防ぐ必要があるとともに、内容物である飲料を消費者が充分に視認できることが要求されている。しかも、例えばビールのような酸素による風味の劣化を極めて受けやすい内容物を包装する場合には、極めて高度なガスバリア性と酸素掃去性能を有することが望まれるが、そのような要求に応えるのは容易ではない。

【0119】

本願発明の樹脂組成物からなる層および熱可塑性ポリエステル層からなる多層ブローボトルは、透明性を維持しながら、内容物の品質の保持性能満が極めて優れているので、かかる用途に最適である。中でも、樹脂組成物からなる層および熱可塑性ポリエステル層からなり、熱可塑性ポリエステル層が樹脂組成物層の両面に直接接触するように配置されてなる多層容器が、透明性に極めて優れており、さらに、樹脂組成物層と熱可塑性ポリエステル層との間の耐衝撃剥離性に優れるという本発明の効果を充分に奏し得る観点から、特に好ましい。

【0120】

熱可塑性ポリエステル樹脂層を有するボトル形状の積層体の製造方法は特に限定されないが、共射出ブロー成形法を用いることが、生産性等の点から好適である。共射出ブロー成形法では、多層構造を有する容器前駆体（パリソン）は通常2台の射出シリンダーを有する成形機を用い单一の金型に1回の型締め操作を行い、溶融したポリエステル樹脂（PES）および本願発明の樹脂組成物をそれぞれの射出シリンダーよりタイミングをずらして交互あるいは／及び同心円状のノズル内を同時に射出する事により得られる。例えば（1）先に内外層用のPES

を射出し、次いで、中間層となる樹脂組成物を射出して、PES／樹脂組成物／PESの3層構成の容器を作る方法、あるいは(2)先に内外層用のPESを射出し、次いで樹脂組成物を射出して、それと同時にあるいはその後中心層となるPESを再度射出し、PES／樹脂組成物／PES／樹脂組成物／PESの5層構成の容器を作る方法など、内層がPES層に完全に封入された有底パリソンの一般的な方法で得られ、特に設備上限定を受けるものではない。また、上記層構成においてPES層と樹脂組成物層の間に、必要に応じて接着性樹脂層を配置しても良い。

【0121】

有底パリソンの射出成形時の条件として、PESは250℃～330℃の温度範囲内で射出するのが好ましく、270℃～320℃の温度範囲内で射出するのがより好ましく、280℃～310℃の温度範囲内で射出するのがさらに好ましい。PESの射出温度が250℃未満である場合、PESペレットが十分に溶融しきらないために成形品に未溶融物（フィッシュアイ）が混入し外観不良を生じる。また、それにより成形品の強度が低下する。さらに、極端な場合はスクリュートルクが上昇し成形機の故障を引き起こす。一方、PESの射出温度が330℃を越える場合、PESの分解が著しくなり、分子量低下による成形品の強度低下を引き起こす。また、分解時に生じるアセトアルデヒドなどのガスにより成形品に充填する物質の性質を損なうだけでなく、分解時に生じるオリゴマーにより金型の汚れが激しくなり成形品の外観を損なう。

【0122】

また、樹脂組成物の場合は170～250℃の温度範囲内で射出するのが好ましく、180～240℃の温度範囲内で射出するのがより好ましく、190～230℃の温度範囲内で射出するのがさらに好ましい。

樹脂組成物の射出温度が170℃未満である場合、樹脂組成物ペレットが十分に溶融しきらないために成形品に未溶融物（フィッシュアイ）が混入し外観不良を生じる。さらに、極端な場合はスクリュートルクが上昇し成形機の故障を引き起こす。一方、樹脂組成物の射出温度が250℃を越える場合、熱可塑性樹脂(B)の酸化が進行し、樹脂組成物の酸素吸収能力が低下して、ガスバリア性や酸

素掃去性の低下を引き起こしやすい。同時に、着色やゲル化物による成形品の外観不良、あるいは分解ガスやゲル化物による流動の乱脈化による樹脂組成物層の欠落部分を生じることもある。また、極端な場合、ゲル化物の発生により、射出成形が不可能となる。溶融時の酸化の進行を抑制するためには、原料供給ホッパーを窒素でシールすることも好ましい。

なお樹脂組成物は前もってEVOH(A)と熱可塑性樹脂(B)および必要に応じて遷移金属塩(C)を溶融配合したペレットの形で成形機に供給しても良いし、ドライブレンドした材料を成形機に供給しても良い。

【0123】

さらに、PESおよび樹脂組成物が流入されるホットランナー部分の温度は20℃～300℃の範囲内で射出するのが好ましく、240℃～280℃の範囲内で射出するのがより好ましく、250℃～270℃の範囲内で射出するのがさらに好ましい。

ホットランナー部分の温度が220℃未満である場合、PESの結晶化が生じてしまい、ホットランナー部分で固化してしまうため、成形が困難となる。一方、ホットランナー部分の温度が300℃を越える場合、熱可塑性樹脂(B)の酸化が進行し、樹脂組成物の酸素吸収能力が低下して、ガスバリア性や酸素掃去性の低下を引き起こしやすい。同時に、着色やゲル化物による成形品の外観不良、あるいは分解ガスやゲル化物による流動の乱脈化による樹脂組成物層の欠落部分を生じることもある。また、極端な場合、ゲル化物の発生により、射出成形が不可能となる。

【0124】

上記有底パリソンを延伸ブローして得られる多層容器の良好な耐デラミ性、透明性を得るために、上記の射出成形時に、パリソンのPESおよびEVOHの結晶化をできる限り抑制することが重要である。それにより、均一な延伸性が得られ、耐デラミ性、透明性および形状に優れた成形品を得ることができる。パリソンのPESおよびEVOHの結晶化を抑制するためには、金型温度を0℃～70℃の範囲内にするのが好ましく、5℃～50℃の範囲内にするのがより好ましく、10～30℃の範囲内にするのがさらに好ましい。金型温度が0℃未満であ

ると、金型の結露によりパリソンの外観が損なわれ、良好な成形品が得られない。また、金型温度が70℃を越える場合、パリソンのPESおよびEVOHの結晶化が促進されてしまい、均一な延伸性が得られず、延伸ブロー成形して得られる成形品の耐デラミ性が低下する上、意図した形に賦形された成形品を得ることが困難となる。さらに、PESの結晶化により、透明性が損なわれる。

【0125】

パリソンの厚みに関しては、総厚みで2~5mm、樹脂組成物層は合計で10~500μmであるのが好ましい。

【0126】

こうして得られた多層パリソンは、高温の状態で直接、あるいはブロックヒーター、赤外線ヒーターなどの発熱体で75~150℃に再加熱された後、延伸ブロー工程に送られ、タテ方向に1~5倍にストレッチされた後、圧空などで1~4倍にブローされ、PES樹脂層および樹脂組成物層が一軸あるいは二軸延伸された多層ポリエステル延伸ブロー容器が得られる。

この場合、多層パリソン加熱時の温度が高すぎると、ポリエステルが結晶化し易くなるため、延伸ブロー容器が白化し外観が損なわれる。また、延伸ブロー容器のデラミの発生が増加するため、好ましくない。一方、多層パリソン加熱時の温度が低すぎると、ポリエステルにクレーズが生じ、パール調になるため透明性が損なわれる。このため、加熱時の多層パリソンの温度は、85~140℃が好ましく、90℃~130℃がより好ましく、95~120℃がさらに好ましい。

【0127】

本発明におけるブロー容器の容器胴部の総厚みは一般的には100~2000μm、好適には150~1000μmであり、用途に応じて使い分けられる。またこのときの樹脂組成物層の合計厚みは2~200μmの範囲内であるのが好ましく、5~100μmの範囲内であるのがより好ましい。

【0128】

本発明の多層ブローボトルの熱可塑性ポリエステル層に使用されるポリエステル樹脂としては、芳香族ジカルボン酸またはそれらのアルキルエステルとジオールを主成分とする縮合重合体が用いられるが、特に本発明の目的を達成するには、

エチレンテレフタレート成分を主成分とするポリエステル樹脂が好ましい。本発明に使用されるポリエステル樹脂では、一般に、テレフタル酸単位とエチレングリコール単位との合計割合（モル%）が、ポリエステルを構成する全構造単位の合計モル数に対して、70モル%以上であるのが好ましく、90モル%以上であるのがより好ましい。ポリエステルにおけるテレフタル酸単位とエチレングリコール単位の合計割合が70モル%未満であると共重合ポリエステルが非晶性になるため、延伸容器に加熱充填（ホットフィル）した場合の収縮が大きく耐熱性に劣る上、強度も低下してしまう。また、樹脂内に含有されるオリゴマーを低減するために行われる固相重合時に、樹脂の軟化による膠着が生じやすく、また生産も困難になる。

【0129】

そして、本発明の多層プローボトルの熱可塑性ポリエステル層に使用されるポリエステル樹脂は、必要に応じてテレフタル酸単位およびエチレングリコール単位以外の2官能化合物単位を、加工性、強度、耐熱性などを大幅に損なわない範囲で共重合することができる。その割合（モル%）としては、ポリエステルを構成する全構造単位の合計モル数に対して、30モル%以下であるのが好ましく、20モル%以下であるのがより好ましく、10モル%以下であるのがさらに好ましい。

含有させることのできる好ましい2官能化合物単位としてはジカルボン酸単位、ジオール単位およびヒドロキシカルボン酸単位から選ばれる少なくとも1種の2官能化合物単位が挙げられ、テレフタル酸単位およびエチレングリコール単位以外の2官能化合物単位であれば、脂肪族の2官能化合物単位、脂環式の2官能化合物単位、芳香族の2官能化合物単位のうちのいずれでもよい。

【0130】

また成形性および透明性の観点からは、熱可塑性ポリエステルが、エチレンテレフタレート成分を主成分とし、かつその融点が240～250℃であることが好ましい場合もある。

融点が250℃を超える場合には、ポリエステル樹脂の結晶化速度が速いため、射出成形時あるいはブロー成形時に加熱による結晶化が進行しやすく、結果と

して得られたボトルに白化が生じたりしやすくなり、透明性が損なわれる場合がある。また、延伸配向性が低下して賦形性も悪化する場合もある。そのため良好な製品を得ることのできる製造条件の範囲が狭くなり、不良品率が上昇しやすくなる。融点はより好適には248°C以下である。

一方、融点が240°C未満の場合には、多層容器の耐熱性が低下する。またポリエスチル樹脂の結晶性も必要以上に低下するため、延伸配向性が低下して強度も低下する。さらに、融点が低下することで固相重合温度も低くせざるを得ず、反応速度の低下に由来する生産性の低下の問題も生じる。融点はより好適には242°C以上であり、最適には244°C以上である。

【0131】

かかる融点を有するポリエスチル樹脂を得るには、エチレンテレフタレート成分を主成分とするポリエスチル樹脂に適当な量の共重合成分を共重合させればよい。具体的にはポリエスチルを構成する全構成単位の合計モル数に対して、1~6モル%の共重合成分を含んでいることが好ましい。より好適には1.5~5モル%であり、最適には2~4モル%である。

製造時に副生するジエチレングリコールの共重合量を考慮した上で、他の共重合単量体を加えて上記範囲の共重合量の樹脂を得ることができる。他の共重合単量体としては、特に限定されるものではなく、前述の各種の単量体を用いることができるが、中でもネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジカルボン酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸が好適なものとして挙げられる。

【0132】

特にイソフタル酸は、得られた共重合ポリエスチルを用いた場合、良好な製品を得ることのできる製造条件が広く成形性に優れるため、不良品率が低いという利点を有する。また、結晶化速度の抑制による成形品の白化を防止できる点からも好ましい。

また、1,4-シクロヘキサンジメタノール単位または1,4-シクロヘキサンジカルボン酸は、それから得られる成形品の落下強度が一層優れたものになるという点からも好ましい。

【0133】

また、ナフタレンジカルボン酸は、ガラス転移温度が上昇し、得られた容器の耐熱性が向上する点から好ましい。さらに、ナフタレンジカルボン酸を共重合したポリエステルは紫外線を吸収することができるので、内容物が紫外線による劣化を生じやすいものである場合に特に有用である。例えばビールのように内容物が酸化によっても、紫外線によっても劣化しやすいものである場合に有用である。

共射出延伸ブロー成形容器において、内容物を紫外線から保護することを目的とする場合、熱可塑性ポリエステルが、2, 6-ナフタレンジカルボン酸成分を、全ジカルボン酸成分に対して0.5~1.5モル%の範囲内で含有することが好ましく、1.0~1.0モル%の範囲内で含有することが更に好ましい。

【0134】

本発明の多層ブローボトルの熱可塑性ポリエステル層に使用されるポリエステル樹脂の製造方法は特に限定されない。

重縮合触媒を使用する場合は、ポリエステルの製造に通常用いられているものを使用することができ、例えば、三酸化アンチモンなどのアンチモン化合物；二酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ_n-ブトキシドなどのゲルマニウム化合物；テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-_n-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタンなどのチタン化合物；ジ-_n-ブチル錫ジラウレート、ジ-_n-ブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテートなどの錫化合物などを挙げることができ、これらの触媒化合物は単独で使用しても2種以上を組み合わせて使用してもよい。これらの重合触媒のうち、得られるポリエステルの色調が良好となることからはゲルマニウム化合物が好ましく、触媒コストの面からはアンチモン化合物が好ましい。ゲルマニウム化合物としては二酸化ゲルマニウムが特に好ましく、アンチモン化合物としては三酸化アンチモンが特に好ましい。重縮合触媒を用いる場合は、ジカルボン酸成分の重量に基づいて0.002~0.8重量%の範囲内の量であるのが好ましい。

【0135】

また、成形性の観点からはアンチモン化合物よりもゲルマニウム化合物を採用することが好ましい。すなわち、一般にアンチモン化合物を用いて重合したポリエステルの結晶化速度はゲルマニウム化合物を用いて重合したポリエステルよりも速いため、射出成形時あるいはブロー成形時に加熱による結晶化が進行しやすく、結果として得られたボトルに白化が生じたりしやすくなり、透明性が損なわれる。また、延伸配向性が低下して賦形性も悪化する場合がある。そのため良好な製品を得ることのできる製造条件の範囲が狭くなり、不良品率が上昇しやすくなる。

したがって、副生するジエチレングリコール以外の共重合成分を含まないポリエチレンテレフタレートを用いる場合には、他の共重合成分で少量変性されたポリエチレンテレフタレートを用いるときに比べて結晶化速度が速いため、特に触媒の選択が重要であり、ゲルマニウム化合物を用いることが好ましい。

【0136】

こうして得られた本願発明の樹脂組成物からなる層および熱可塑性ポリエステル層からなる多層容器は、内容物を充填して、包装容器とすることができます。透明性が良好であり、かつガスバリア性および酸素掃去性に極めて優れるので、酸素の存在により劣化しやすい内容物、例えば、食品、医薬品等の包装に有用である。特にビール等の飲料の包装容器として極めて有用である。

【0137】

【実施例】

以下に本発明を実施例などの例によって具体的に説明するが、本発明はそれにより何ら限定されない。以下の例において分析、評価は次のようにして行った。

【0138】

(1) EVOH (A) のエチレン含有量およびケン化度：

EVOH (A) のエチレン含有量およびケン化度は、重水素化ジメチルスルホキシドを溶媒とした $^1\text{H-NMR}$ (核磁気共鳴) スペクトル (日本電子社製「JNM-GX-500型」により測定) により測定した。

【0139】

(2) 热可塑性樹脂 (B) のスチレン含有量、ビニル結合含有量および炭素-炭

素二重結合含有量：

熱可塑性樹脂（B）のスチレン含有量、ビニル結合含有量および炭素－炭素二重結合含有量は重クロロホルムを溶媒とした $^1\text{H-NMR}$ （核磁気共鳴）スペクトル（日本電子社製「JNM-GX-500型」により測定）による測定によって、その構造を同定してから算出した。

ここで、スチレン含有量は全単量体中のスチレンの割合（モル%）であり、ビニル結合含有量は、ジエンブロック中の全ジエン単量体のうちでビニル結合を形成したものの割合（%）をいう。また、炭素－炭素二重結合の含有量は樹脂 1 g 中に含まれる二重結合のモル数（eq/g）を計算により求めたものである。

【0140】

(3) ポリエステルにおける各構造単位の含有率：

ポリエステルにおける各構造単位の含有率は、重水素化トリフルオロ酢酸を溶媒としたポリエステルの $^1\text{H-NMR}$ （核磁気共鳴）スペクトル（日本電子社製「JNM-GX-500型」により測定）により測定した。

【0141】

(4) EVOH (A) におけるリン酸根含有量：

リン酸根含量は、以下に示す方法に従いリン酸イオン (PO_4^{3-}) 含量として得た。試料とする乾燥済み EVOH (A) 10 g を 0.01 規定の塩酸水溶液に 50 ml に投入し、95°C で 6 時間攪拌した。攪拌後の水溶液をイオンクロマトグラフィーを用いて定量分析し、リン酸イオン含量を得た。カラムは、(株) 横川電機製の CIS-A23 を使用し、溶離液は 2.5 mM の炭酸ナトリウムと 1.0 mM の炭酸水素ナトリウムを含む水溶液とした。なお、定量に際してはリン酸水溶液で作製した検量線を用いた。

【0142】

(5) EVOH (A) における Na、K、Mg イオンの含有量：

試料とする乾燥チップ 10 g を 0.01 規定の塩酸水溶液 50 ml に投入し、95°C で 6 時間攪拌した。攪拌後の水溶液をイオンクロマトグラフィーを用いて定量分析し、Na イオン、K イオンおよび Mg イオンの量を定量した。カラムは、

(株) 横河電機製の ICS-C25 を使用し、溶離液は 5.0 mM の酒石酸と 1

0 mMの2, 6-ピリジンジカルボン酸を含む水溶液とした。なお、定量に際してはそれぞれ塩化ナトリウム、塩化カリウムおよび塩化マグネシウム水溶液で作成した検量線を用いた。こうして得られたNaイオン、KイオンおよびMgイオンの量から、乾燥チップ中のアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩の量を金属換算の量を得た。

【0143】

(6) ポリエステルの極限粘度:

多層容器胴部のポリエステル層からサンプルを切り出し、フェノールとテトラクロルエタンの等重量混合溶媒中、30°Cで、ウベローデ型粘度計（林製作所製「HRK-3型」）を用いて測定した。

【0144】

(7) ポリエステルのガラス転移温度および融点:

多層容器胴部のポリエステル層からサンプルを切り出し、JIS K7121に準じて、示差熱分析法(DSC)により、セイコー電子工業(株)製示差走査熱量計(DSC)RDC220/SSC5200H型を用いて、280°Cの温度に試料を5分間保持した後、降温速度100°C/分の条件で30°Cの温度にし、さらに5分間保持した後、昇温速度10°C/分の条件で測定した。但し、温度の校正にはインジウムと鉛を用いた。また、本発明でいうガラス移転点は、前記JISでいう中間点ガラス転移温度(T_{mg})をいい、さらに、本発明でいう融点は、前記JISでいう融解ピーク温度(T_{pm})をいう。

【0145】

(8) メルトフローレート:

メルトイソデクサーL244（宝工業株式会社製）を用いて測定した。具体的には、測定する樹脂(EVOH(A)、熱可塑性樹脂(B)あるいは樹脂組成物)のチップを、内径9.55mm、長さ162mmのシリンダーに充填し、210°Cで溶融した後、溶融した樹脂に対して、重さ2160g、直径9.48mmのプランジャーによって均等に荷重をかけ、シリンダーの中央に設けた径2.1mmのオリフィスより押出された樹脂の流出速度(g/10分)を測定し、これをメルトフローレートとした。

【0146】

(9) 樹脂の屈折率:

EVOH (A) または熱可塑性樹脂 (B) を押出温度210°Cにてフィルム押出成形を行い、厚み20μmの無延伸フィルムを得た。得られたフィルムを用いてアッペの屈折率計（株式会社アタゴ社製4T型、株式会社東芝社製SL-Na-1ランプ）を用いてEVOH (A) または熱可塑性樹脂 (B) の屈折率を測定した。

【0147】

(10) ヘイズ値(曇価):

熱可塑性樹脂 (B) あるいは樹脂組成物を押出温度210°Cにてフィルム押出成形を行い、厚み20μmの無延伸フィルムを得た。得られたフィルムを用いて、ASTM D1003-61に準じて、ポイック積分球式光線透過率・全光線反射率計（村上色彩技術研究所製「HR-100型」）を使用し内部ヘイズ値を測定した。また、多層フィルムも同様に測定した。

さらに、多層ボトルについてはボトル胴部中央を円周上に4分割した4箇所について、各箇所における内部ヘイズ値を測定し、その平均値を探ってボトルのヘイズ値(曇価)とした。

【0148】

(11) 樹脂組成物の酸素吸収速度:

樹脂組成物を用い、押出温度210°Cにてフィルム押出成形を行い、厚み20μmのフィルムを得た。得られた単層フィルム0.9m²(0.2m×4.5m;表面積1.8m²)をフィルム製膜の5時間後にロール状に巻いて、20°C、65%RHの空気を満たしておいた内部容量375mlの三角フラスコに入れた。三角フラスコ中の空気は、体積比で21:79の酸素および窒素を含むものであった。三角フラスコの口をアルミニウム層を含む多層シートを用いてエポキシ樹脂で封じてから、20°Cで放置し、封入後48時間後、96時間後および192時間後の酸素濃度を、シリンジでサンプリングして、ガスクロマトグラフィーを用いて測定した。なお、測定時に多層シートに空いた細孔は、エポキシ樹脂を用いてその都度封じた。測定はガスクロマトグラフィーで得られた酸素と窒素の

体積比から、酸素の減少量を計算することによって求めた。その結果から、樹脂組成物の酸素吸収速度 ($\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$) を、2日後～8日後の6日間での酸素減少量を、日数と表面積で割ることによって算出した。

【0149】

(12) 多層フィルムの酸素透過量：

樹脂組成物層と延伸ポリプロピレンフィルムを積層してなる積層フィルムを用いて、 $20^\circ\text{C}-85\% \text{RH}$ に温湿度調整し、酸素透過量測定装置（モダンコントロール社製、OX-TRAN-10/50A）を用いて酸素透過量を測定した。測定は、製膜後24時間の後から経時的に300時間の間、測定を行った。

【0150】

(13) 多層容器の酸素透過量：

得られたボトルの形態のままで、ボトル外部 $20^\circ\text{C}-65\% \text{RH}$ 、ボトル内部 $20^\circ\text{C}-100\% \text{RH}$ に温湿度調整した後、酸素透過量測定装置（モダンコントロール社製、OX-TRAN-10/50A）にて、成形10日後の容器1個当たりの酸素透過量 ($\text{ml}/\text{container} \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$) を測定した。

【0151】

(14) 多層容器のデラミ発生率：

共射出ブロー成形で得られたボトル100本を、各々1本ごとに内容物として水を充填し、常圧下で密栓した後、30cmの高さからボトル胴部を水平にし、 90° の角度を持った長さ20cm三角形の台の上に、台の角部がボトル胴部の中央に当たるように一回のみ自然落下させた。デラミを生じたボトルの本数から、下記式：

$$[(\text{デラミを生じたボトルの本数}) / 100] \times 100 \quad (\%)$$

からデラミ発生率を算出した。

【0152】

実施例1

EVOH (A) として、エチレン含有量 (ETA1) 44モル%、ケン化度 (SDA1) 97.5%、メルトフローレート ($210^\circ\text{C}-2160\text{g}$ 荷重) 12

. 6 g / 10分のEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ80 ppm, 75 ppm、3.5 ppm、2.5 ppmであった。該EVOHを押出温度210°Cにてフィルム押出成形を行い、厚み20 μmのフィルムを得、得られた単層フィルムの屈折率およびヘイズ値（曇価）を測定したところ、それれ1.528および0.7%であった。

【0153】

熱可塑性樹脂（B）としては、下記の要領にて製造したものを使用した。

【0154】

合成例 1

乾燥した窒素で浄化された攪拌式オートクレーブ中にシクロヘキサン600体積部、TMEDA 0.16体積部、開始剤n-BuLi 0.094体積部を投入し、温度を50°Cに昇温した後にスチレンモノマーを4.25体積部フィードし1.5時間重合させた。次に温度を30°Cに下げてからイソプレンを120体積部フィードし2.5時間重合させた。ここで再び温度を50°Cに昇温して、スチレンモノマーを4.25体積部フィードし1.5時間重合させた。

得られた反応液に2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノールアクリレートおよびペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)を、それぞれ、スチレンおよびイソプレンの合計重量に対して0.15 phr加えた後、メタノールに注ぎ、トリブロック共重合体を沈殿させ、これを乾燥し熱可塑性樹脂（B）として用いた。

【0155】

得られたトリブロック共重合体の数平均分子量は85000、スチレンブロックの分子量はそれぞれ8500、スチレン含有量は14 mol %、イソプレンブロック中のビニル結合含有量は55%であった。また、得られたトリブロック共重合体における炭素-炭素二重結合の含有量は0.014 eq/gであり、メルトフローレートは7.7 g / 10分であった。当該樹脂中には、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)

-4-メチルフェノールアクリレート0.12重量%およびペンタエリスリトルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)0.12重量%が含まれていた。

更に、得られたトリブロック共重合体を押出温度210℃にてフィルム押出成形を行い、厚み20μmのフィルムを得、得られた単層フィルムの屈折率およびヘイズ値(曇価)を測定したところ、それぞれ1.531および1.0%であった。

【0156】

上記したEVOH 9.5重量部、上記作製したトリブロック共重合体3.5重量部およびステアリン酸コバルト(II)0.2121重量部(コバルト原子として0.0200重量部)をドライブレンドし、30mmΦ二軸押出機((株)日本製鋼所TEX-30SS-30CRW-2V)を用い、210℃でスクリュー回転数300rpm、押出樹脂量25kg/時間の条件で押し出し、ペレット化した後、30℃、16時間減圧下で乾燥を行い樹脂組成物を得た。該樹脂組成物のメルトフローレート(210℃-2160g荷重)は11.8g/10分であった。また、樹脂組成物の破断面を電子顕微鏡で観察したところ、熱可塑性樹脂(B)である上記トリブロック共重合体のおおむね1μm前後の粒子がEVOHからなるマトリックス中に分散していた。

【0157】

上記した樹脂組成物を押出温度210℃にてフィルム押出成形を行い、厚み20μmのフィルムを得た。このとき得られた単層フィルムの内部ヘイズを測定したところ、1.0%であった。また、フィルムの酸素吸収量を測定したところ、図1に示す結果を得た。2日後と8日後の測定結果から算出した、樹脂組成物の酸素吸収速度は $1.620\text{ ml/m}^2\cdot\text{day}$ であった。

【0158】

また、作製したフィルムの両面にウレタン系接着剤(東洋モートン製、商品名:AD335A)と硬化剤(東洋モートン製、商品名:Cat-10)のトルエン/メチルエチルケトン混合溶液(重量比1:1)を用いて、厚さ20μmの延伸ポリプロピレンフィルム(東セロ株式会社製OP-#20U-1)を積層し

て、積層フィルムを作製した。この積層フィルムのヘイズは2.2%であった。またこの積層フィルムを用いて、酸素透過量を経時的に測定したところ、図2に示す結果を得た。

【0159】

また、上記の樹脂組成物および下記の要領にて製造した熱可塑性ポリエスチル樹脂を用い共射出ブロー成形を行い、多層ブローボトルを成形した。

熱可塑性ポリエスチル樹脂は、二酸化ゲルマニウムを重合触媒として用いたものを使用した。ポリエスチル樹脂の各構造単位の含有率をNMRで測定したところ、ポリエスチルにおけるテレフタル酸単位、エチレングリコール単位、およびジエチレングリコール単位の含有率はそれぞれ50.0モル%、48.9モル%、1.1モル%であった。

また、極限粘度、融点、ガラス転移温度はそれぞれ0.83dl/g、252°C、80°Cであった。

【0160】

共射出ブロー成形においては、日精ASB製共射出延伸ブロー成形機（ASB-50HT型500ml、2個取り）を使用し、PES側射出機温度280°C、樹脂組成物側射出機温度205°C、PESと樹脂組成物とが合流するホットランナーブロック部255°C、射出金型コア温度15°C、射出金型キャビティー温度15°C、サイクルタイム40秒で共射出成形を行い、PES／樹脂組成物／PESの2種3層のパリソンを成形した。

その後、パリソンの表面温度を105°Cに加熱し、延伸ブロー成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES100μm、中間層樹脂組成物25μm、外層PES150μmである2種3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。

得られたボトルを用いて、ボトルの胴部のヘイズ、ボトルの酸素透過量およびボトルのデラミ発生率を測定したところ、それぞれ2.0%、0.00cc/c ontainer·day·atmおよび12%であった。

【0161】

実施例2

EVOH(a1)として、エチレン含有量(ETA1)44モル%、ケン化度

(SDa1) 96.5%、メルトフローレート(210℃-2160g荷重) 12.2g/10分のEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ85ppm, 70ppm、33ppm、25ppmであった。該EVOHを押出温度210℃にてフィルム押出成形を行い、厚み20μmのフィルムを得、得られた単層フィルムの屈折率およびヘイズ値(曇価)を測定したところ、それぞれ1.528および0.5%であった。

【0162】

また、EVOH(a2)として、エチレン含有量(ETA2)44モル%、ケン化度(SDa2)99.8%、メルトフローレート(210℃-2160g荷重)13.7g/10分のEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ100ppm, 80ppm、50ppm、50ppmであった。該EVOHを押出温度210℃にてフィルム押出成形を行い、厚み20μmのフィルムを得、得られた単層フィルムの屈折率およびヘイズ値(曇価)を測定したところ、それぞれ1.528および1.0%であった。

【0163】

上記したEVOH(a1)を19.5重量部、EVOH(a2)を78重量部、上記合成例1にしたがって作製したトリブロック共重合体2.5重量部およびステアリン酸コバルト(II)0.2121重量部(コバルト原子として0.0200重量部)をドライブレンドし、実施例1と同様に30mmφ二軸押出機((株)日本製鋼所TEX-30SS-30CRW-2V)を用い、210℃でスクリュー回転数300rpm、押出樹脂量25kg/時間の条件で押し出し、ペレット化した後、30℃、16時間減圧下で乾燥を行い樹脂組成物を得た。該樹脂組成物のメルトフローレート(210℃-2160g荷重)は12.7g/10分であった。また、樹脂組成物の破断面を電子顕微鏡で観察したところ、熱可塑性樹脂(B)である上記トリブロック共重合体のおおむね1μm前後の粒子がEVOHからなるマトリックス中に分散していた。

【0164】

上記した樹脂組成物を押出温度210℃にてフィルム押出成形を行い、厚み20μmのフィルムを得た。このとき得られた単層フィルムの内部ヘイズを測定したところ、1.2%であった。また、フィルムの酸素吸収量を測定したところ、図1に示す結果を得た。2日後と8日後の測定結果から算出した、樹脂組成物の酸素吸収速度は $1.176 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day}$ であった。

【0165】

また、作製したフィルムの両面にウレタン系接着剤（東洋モートン製、商品名：AD335A）と硬化剤（東洋モートン製、商品名：Cat-10）のトルエン／メチルエチルケトン混合溶液（重量比1:1）を用いて、厚さ20μmの延伸ポリプロピレンフィルム（東セロ株式会社製OP-#20U-1）を積層して、積層フィルムを作製した。この積層フィルムのヘイズは2.5%であった。またこの積層フィルムを用いて、酸素透過量を経時的に測定したところ、図2に示す結果を得た。

【0166】

また、上記の樹脂組成物および実施例1にて製造した熱可塑性ポリエステル樹脂を用い、実施例1と同様に共射出ブロー成形を行い、多層ブローボトルを成形した。

【0167】

得られたボトルを用いて、ボトルの胴部のヘイズ、ボトルの酸素透過量およびボトルのデラミ発生率を測定したところ、それぞれ2.3%、0.00cc/c ontainer·day·atmおよび8%であった。

【0168】

比較例1

実施例2で用いたのと同じEVOH(a2)を単独で用い、押出温度210℃にてフィルム押出成形を行い、厚み20μmのフィルムを得た。このとき得られた単層フィルムの内部ヘイズを測定したところ、0.9%であった。また、フィルムの酸素吸収量を測定したところ、図1に示す結果を得た。2日後と8日後の測定結果から算出した、当該EVOH樹脂の酸素吸収速度は $0.000 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day}$ であった。

【0169】

また、実施例1と同様に、積層フィルムを作製した。この積層フィルムのヘイズは2.1%であった。またこの積層フィルムを用いて、酸素透過量を経時的に測定したところ、図2に示す結果を得た。

【0170】

また、上記のEVOH樹脂および実施例1にて製造した熱可塑性ポリエステル樹脂を用い、実施例1と同様に共射出ブロー成形を行い、多層ブローボトルを成形した。

【0171】

得られたボトルを用いて、ボトルの胴部のヘイズ、ボトルの酸素透過量およびボトルのデラミ発生率を測定したところ、それぞれ2.1%、0.03cc/c ontainer·day·atmおよび64%であった。

【0172】

比較例2

EVOH(A)として、実施例2で用いたのと同じEVOH(a2)を用い、EVOH(a2)を97.5重量部、合成例1にしたがって作製したトリブロック共重合体2.5重量部およびステアリン酸コバルト(II)0.2121重量部(コバルト原子として0.0200重量部)をドライブレンドし、実施例1と同様に30mmΦ二軸押出機((株)日本製鋼所TEX-30SS-30CRW-2V)を用い、210°Cでスクリュー回転数300rpm、押出樹脂量25kg/時間の条件で押し出し、ペレット化した後、30°C、16時間減圧下で乾燥を行い樹脂組成物を得た。該樹脂組成物のメルトフローレート(210°C-2160g荷重)は13.5g/10分であった。また、樹脂組成物の破断面を電子顕微鏡で観察したところ、熱可塑性樹脂(B)である上記トリブロック共重合体のおおむね1μm前後の粒子がEVOHからなるマトリックス中に分散していた。

【0173】

上記した樹脂組成物を押出温度210°Cにてフィルム押出成形を行い、厚み20μmのフィルムを得た。このとき得られた単層フィルムの内部ヘイズを測定したところ、1.5%であった。また、フィルムの酸素吸収量を測定したところ、

図1に示す結果を得た。2日後と8日後の測定結果から算出した、樹脂組成物の酸素吸収速度は $1.104 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day}$ であった。

【0174】

また、作製したフィルムの両面にウレタン系接着剤（東洋モートン製、商品名：AD335A）と硬化剤（東洋モートン製、商品名：Cat-10）のトルエン／メチルエチルケトン混合溶液（重量比1:1）を用いて、厚さ $20 \mu\text{m}$ の延伸ポリプロピレンフィルム（東セロ株式会社製OP-#20U-1）を積層して、積層フィルムを作製した。この積層フィルムのヘイズは2.7%であった。またこの積層フィルムを用いて、酸素透過量を経時的に測定したところ、図2に示す結果を得た。

【0175】

また、上記の樹脂組成物および実施例1にて製造した熱可塑性ポリエステル樹脂を用い、実施例1と同様に共射出ブロー成形を行い、多層ブローボトルを成形した。

【0176】

得られたボトルを用いて、ボトルの胴部のヘイズ、ボトルの酸素透過量およびボトルのデラミ発生率を測定したところ、それぞれ2.5%、 $0.00 \text{ cc/container} \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ および89%であった。

【0177】

上記実施例1～2および比較例1～2で使用したEVOH樹脂組成物の組成を表1に、上記実施例1～2および比較例1～2の試験の評価結果を下記表2にまとめて示す。

【0178】

【表1】

	EVOH(A)				熱可塑性樹脂(B)		配合量 金属塗(C)	
	EVOH(a1)		EVOH(a2)		配合量 重量部 モル%	ケル化度 (SDa2)		
	Eチレジ含有量 (ETa1)	ケル化度 (SDa1)	配合量 重量部 モル%	Eチレジ含有量 (ETa2)				
実施例1	44	97.5	96.5	—	—	—	ppm 200	
実施例2	44	96.5	19.5	44	99.8	78	2.5 200	
比較例1	—	—	—	44	99.8	100	—	
比較例2	—	—	—	44	99.8	100	2.5 200	

【0179】

【表2】

樹脂組成物		積層フィルム		多層ボトル		
酸素吸収速度 ml/m ² ·day	%	ヘイス*	酸素透過量 *1)	ヘイス*	デラミ発生率 %	
実施例1	1.620	1.0	2.2	0.00	2.0	12
実施例2	1.176	1.2	2.5	0.00	2.3	8
比較例1	0.000	0.9	2.1	0.03	2.1	64
比較例2	1.104	1.5	2.7	0.00	2.5	89

*1) ml/container·day·atm

【0180】

【発明の効果】

本発明の樹脂組成物は、ガスバリア性、特に酸素ガスに対するバリア性に優れ、また、酸素吸収機能を有し、更に良好な透明性を有する。したがって、当該樹脂組成物からなる容器は、ガスバリア性、透明性、酸素掃去性に優れるので、食品、医薬品等酸素による劣化を受けやすい内容物の容器として有用である。

特に、熱可塑性ポリエステル層と樹脂組成物層とを直接積層してなる共射出延

伸ブロー成形多層容器では、透明性および耐衝撃剥離性に優れる本発明の樹脂組成物を用いる実益が大きい。

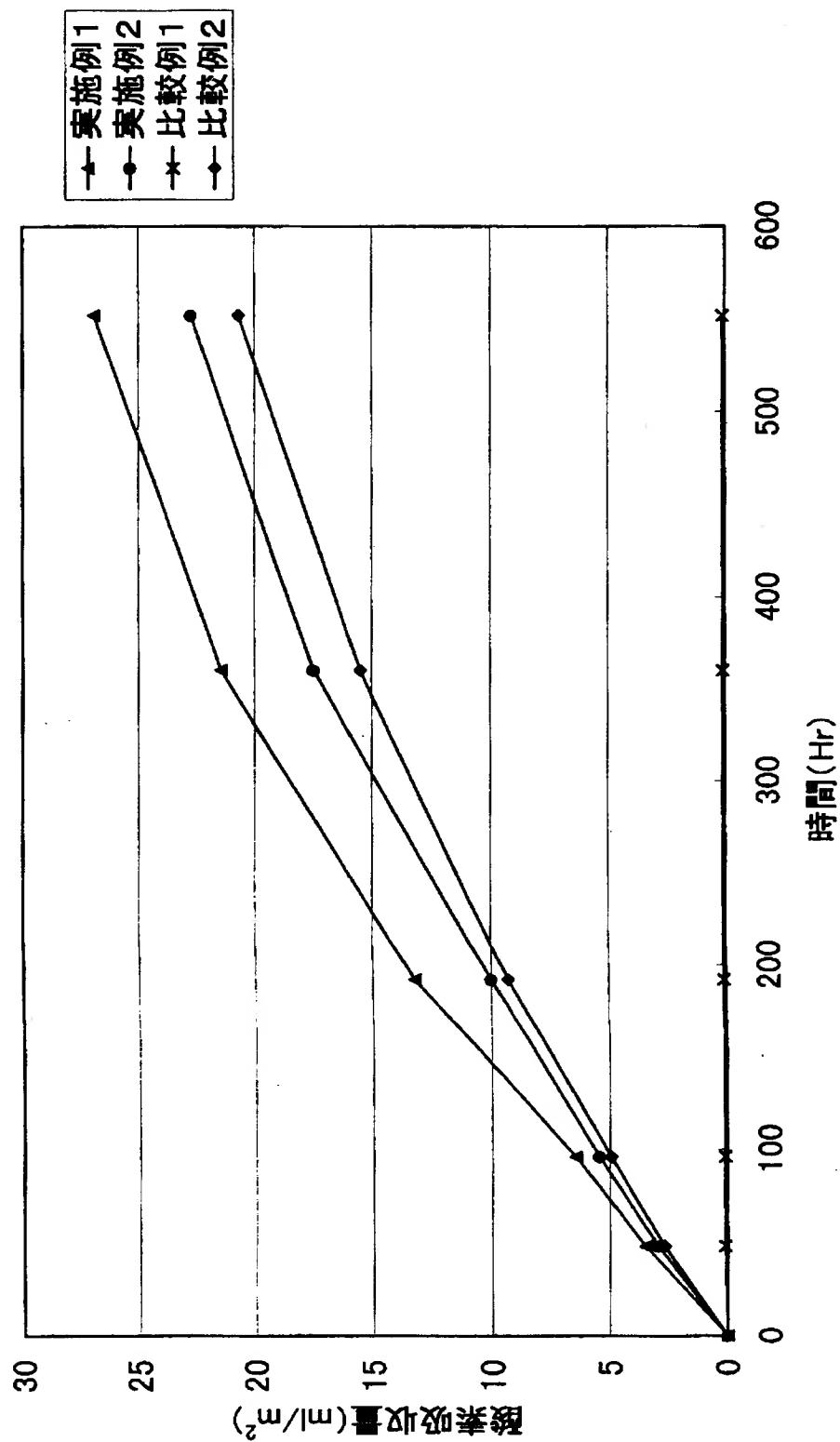
【図面の簡単な説明】

【図1】 本願実施例1～2の樹脂組成物および比較例1～2のEVOH樹脂の酸素吸収量を時間に対してプロットしたグラフである。

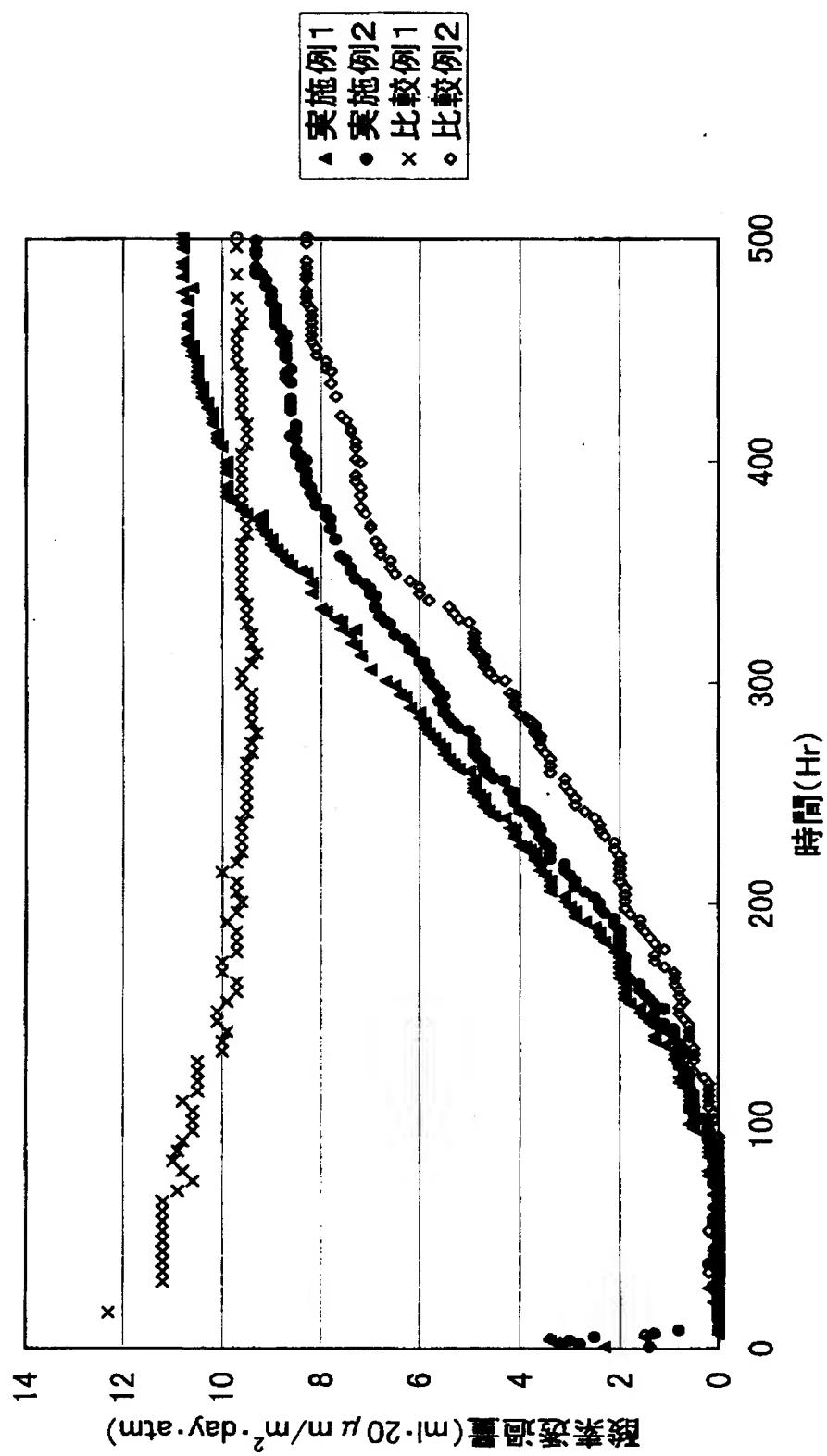
【図2】 本願実施例1～2および比較例1～2の多層構造体の酸素透過量を時間に対してプロットしたグラフである。

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【課題】 ガスバリア性、特に酸素ガスに対するバリア性に優れ、また、酸素吸収機能を有し、更に良好な透明性を有する樹脂組成物を得ること。また、ガスバリア性、透明性、酸素掃去性に優れ、特に、食品、医薬品等酸素による劣化を受けやすい内容物の容器として有用な、耐衝撃剥離性に優れた容器を得ること。

【解決手段】 エチレン-ビニルアルコール共重合体 (A) 70~99.9重量%および(A)以外の熱可塑性樹脂 (B) 0.1~30重量%からなる樹脂組成物であって、前記エチレン-ビニルアルコール共重合体 (A) が下記式(1)および(2)を満足することを特徴とし、かつ樹脂組成物の酸素吸収速度が0.01 ml/m²·day以上である樹脂組成物。

$$25 \leq E T a \leq 55 \quad (1)$$

$$90 \leq S D a < 99 \quad (2)$$

但し、

E T a ; エチレン-ビニルアルコール共重合体のエチレン含有量 (モル%)

S D a ; エチレン-ビニルアルコール共重合体のケン化度 (%)

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000001085]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 岡山県倉敷市酒津1621番地

氏 名 株式会社クラレ